ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

BAND 47

MIT 98 ABBILDUNGEN IM TEXT

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG · 1940

PRINTED IN GERMANY

A-43

Inhalt von Band 47.

Heft 1.

Ausgegeben im August 1940.

Seite

Otto Schmidt, Die Berechnung der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten aus der vom Kastenmodell gelieferten Dichteverteilung der *B*-Elektronen. (Fünfte Mitteilung über die Dichteverteilung und das Energiespektrum der *B*-Elektronen.) (Mit 6 Abbildungen im Text) 1

L. Kahovec und *J. Wagner*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 117: Rotationsisomerie IX: Alkylpolyhaloide. (Mit 2 Abbildungen im Text) 48

K. W. F. Kohlrausch und *H. Wittek*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 118: Rotationsisomerie X: Dihalogenäthane. (Mit 2 Abbildungen im Text) 55

Heft 2 und 3.

Ausgegeben im September 1940.

H. Klug und *H.-J. Schumacher*, Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral 67

A. Henrici, Deutungsversuch der Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im langwelligen Ultraviolett und Sichtbaren durch Elektronenwolkenschwingungen. (Mit 3 Abbildungen im Text) 93

Erwin Steurer, Über den Einfluß des Lichtes auf Celluloselösungen. (Mit 5 Abbildungen im Text) 127

G. V. Schulz, Die Verteilungsfunktionen polymolekularer Stoffe und ihre Ermittelung durch Zerlegung in Fraktionen. (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. VIII.) (Mit 9 Abbildungen im Text) 155

Berichtigung 194

Heft 4 und 5.

Ausgegeben im Oktober 1940.

H. Dunken, Über die Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber. (Mit 11 Abbildungen im Text) 195

Ernst Streck, Über die Zerstörung des Strontiumsulfids. (Mit 1 Abbildung im Text) 220

Walter Hückel und *Irmgard Schneider*, Dielektrische Polarisation und Assoziation von alicyclischen Alkoholen. (Mit 9 Abbildungen im Text) . . 227

Th. Förster, Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe I. (Mit 3 Abbildungen im Text) 245

Claudia Lieseberg, Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern. (Mit 11 Abbildungen im Text) 269

Seite

Max Bodenstein, K. F. Bonhoeffer und *G. Joos,* Bemerkungen zu den Veröffentlichungen von Herrn KARL FREDENHAGEN „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen usw." Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 51 und von Herrn KARL FREDENHAGEN und Fräulein TRAMITZ „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen III", Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 313 288

Karl Fredenhagen und *Ellen Tramitz,* Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. IV. Begründung und Bedeutung der VAN 'T HOFFschen Überdrucktheorie des osmotischen Druckes und Erwiderung auf die vorstehenden Einwände der Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS 291

Heft 6.

Ausgegeben im November 1940.

Eduard Hertel und *Franz Lebok,* Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und der elektrochemische Reduktionsmechanismus der chromophoren Gruppe Nitrosobenzol. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. II.) (Mit 20 Abbildungen im Text) 315

G. Karagunis und *Th. Jannakopoulos,* Dipolmomentmessungen an freien Radikalen. (Mit 3 Abbildungen im Text) 343

Erik Asmus, Theoretischer Beitrag zur Arbeit von CHACRAVARTI und PRASAD über die Zähigkeit wässeriger Lösungen der Gemische $NaCl—MgCl_2$ und $NaCl—BaCl_2$. (Mit 1 Abbildung im Text) 357

Erik Asmus, Die Zähigkeit wässeriger Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt. (Mit 12 Abbildungen im Text) 365

Autorenregister von Band 47 386

Die Berechnung der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten aus der vom Kastenmodell gelieferten Dichteverteilung der *B*-Elektronen.

(Fünfte Mitteilung über die Dichteverteilung und das Energiespektrum der *B*-Elektronen[1].)

Von

Otto Schmidt.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 40.)

Die diamagnetische Anisotropie, die die Differenz der magnetischen Suszeptibilitäten in Richtung senkrecht zur Molekülebene und in ihr darstellt, ist eine besonders charakteristische Eigenschaft der Aromaten, da sie in dieser Körperklasse numerisch ungewöhnlich hohe Werte annimmt. Sie wird allgemein auf die Anwesenheit von nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen zurückgeführt (Lonsdale, Pauling, London). Diese werden wie bisher *B*-Elektronen genannt.

Unter dem Einfluß eines senkrecht zur Molekülebene angreifenden magnetischen Feldes beschreiben die in der Molekülebene sich „frei" bewegenden *B*-Elektronen kreisförmige oder elliptische Bahnen, deren „Radiusmittel" durch die Form des Moleküls und die radiale Verteilung gegeben ist, welch letztere mit Hilfe des Kastenmodells berechnet wird. Ein in Richtung der Molekülebene angreifendes magnetisches Feld hat auf die Bahnen der *B*-Elektronen keinen Einfluß. Hieraus ergibt sich die diamagnetische Anisotropie, deren ungewöhnliche Größe insbesondere durch den „zweidimensionalen Bau" der Aromaten bedingt ist.

In der Langevinschen Formel für die Suszeptibilität kommt als einzige Variable das mittlere Quadrat der Radien der Elektronenbahnen vor; alle übrigen Glieder des Ausdrucks sind Konstanten. Somit muß die diamagnetische Anisotropie der Aromaten sich — analog den Überlegungen von Stoner über die Ermittlung der diamagnetischen Suszeptibilität von Atomen aus der Hartreeschen Dichteverteilung — mit Hilfe der vom Kastenmodell gelieferten berechnen lassen (Abschnitt I).

Es zeigt sich, daß dies in der Tat, und zwar in ausgezeichneter Weise, der Fall ist; dies wird als eine Bestätigung der Brauchbarkeit des Modells betrachtet. Hierbei ist der Dichteverlauf am Rande des Kastens bei endlich hohen und steilen Wänden festzustellen, wozu die Überlegungen von Bethe aus der Metalltheorie verwandt werden. Die Anwendung des Kastenmodells bedeutet die der „künstlichen Grenzbedingungen" in der Wellenmechanik im Sinne von Sommerfeld (Ab-

[1]) Erste Mitteilung (=I.), Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 59 bis 82. Zweite Mitteilung (=II.), Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 83 bis 110. Dritte Mitteilung (=III.), Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 185 bis 193. Vierte Mitteilung (=IV.), Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 194 bis 202.

schnitt II 1, 2 und IV). Ferner ist zur Ermittlung der diamagnetischen Anisotropie der Mittelwert der Bahnradien zu bestimmen (Abschnitt II 2).

In den einkernigen Aromaten mit dem Bau eines Kreiszylinders ergibt sich das „Radiusmittel" (Quadratwurzel aus dem mittleren Radiusquadrat) einfach aus der von den *B*-Elektronen bedeckten Fläche und der radialen Verteilung; durch Substitution wird diese Fläche verkleinert (Abschnitt III A).

Bei den mehrkernigen Aromaten spielt neben der Größe auch die Form der von den *B*-Elektronen eingenommenen Fläche eine wichtige Rolle: das „Radiusmittel" ist bei den angulären Verbindungen kleiner als bei den mit annähernd kreisförmiger Begrenzung. Die Verhältnisse werden am einfachsten durch Anwendung des bereits bei der Charakterisierung der Krebskohlenwasserstoffe benutzten „Aufteilungsprinzips" beschrieben: man baut unter Berücksichtigung chemischer Erfahrungen das Molekül des kondensierten Aromaten aus Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen auf, wobei den *B*-Elektronen der Zweiergruppen eine besondere Beweglichkeit und ein besonders hoher Beitrag zum „Radiusmittel" zukommt (Abschnitt III B). Diese Zweier-, Sechser-, Zehnergruppen von *B*-Elektronen in den annähernd zweidimensionalen Aromaten entsprechen den Kossel-Lewisschen Edelgasschalen in dreidimensionalen Verbindungen; ihre Bildung, insbesondere die der Sechsergruppen, wird angestrebt.

Die vielkernigen Aromaten bestimmter Zusammensetzung („viereckige" Aromaten) können als Zwischenglieder zwischen den mehrkernigen Aromaten und dem Graphit mit dem Grenzwert des „Radiusmittels" von 7·8 Å betrachtet werden. Es wird eine Formel für das „Radiusmittel" entwickelt, die diesen Übergang wiedergibt (Abschnitt III C). Im Abschnitt III D wird darauf hingewiesen, daß für das „aromatische Metall", den Graphit, Durchmessermittel und mittlere „freie Weglänge" von derselben Größenordnung sind. Im Schlußkapitel IV wird ein kurzer Rückblick gegeben und es werden Folgerungen gezogen, insbesondere wird auf die Analogie der in peripheren Zweiergruppen untergebrachten *B*-Elektronen mit den Supraleitungselektronen (London u. a.) hingewiesen.

I. Grundlagen.

Gustav Kirchhoff[1]) bezeichnet in seiner Einleitung zu den Vorlesungen über mathematische Physik als Aufgabe der Mechanik, „die in der Natur vor sich gehende Bewegung vollständig und auf die einfachste Weise zu beschreiben."

Die Ausführung dieses Grundsatzes bei der Beschreibung der Elektronenbewegungen in organischen, insbesondere aromatischen Verbindungen stößt auf die größten Schwierigkeiten, weil hier Vielkörperprobleme vorliegen. Eine rein statistische Behandlung, die wegen der häufig großen Zahl der in Frage kommenden Elektronen (*B*-Elektronen) besonders nahe liegt, scheitert an der ausgesprochenen Individualität der die Verbindung aufbauenden Teilstücke (siehe

[1]) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik, I. Mechanik. Leipzig 1876. S. 1.

unten). Eine exakte wellenmechanische Behandlung mit Hilfe der Störungsrechnung ist undurchführbar, eine näherungsweise nach den bisherigen Methoden schon bei den niederen Aromaten mit großen rechnerischen Schwierigkeiten verknüpft, bei den höheren aussichtslos[1]).

Nun haben DEBYE und SCHERRER auf Grund ihrer röntgenographischen Untersuchungen schon vor mehr als 20 Jahren darauf hingewiesen[2]), daß Graphit und amorphe Kohle die in dem Auftreten der Sechseckstruktur augenfällig gekennzeichneten einfachsten Stufen der aromatischen Chemie bilden.

Dies gab Veranlassung[3]), die Reihe der aromatischen Verbindungen, deren Anfangsglied das Benzol, deren Endglied der Graphit ist, nicht wie dies für den Chemiker bisher gegeben war und wie dies auch E. HÜCKEL getan hat[4]), von der Benzol-, sondern von der Graphitseite aus zu betrachten. Da weiter der Graphit, wie zuerst WASHBURN festgestellt hat[5]), ein wahres Metall ist[6]) — seine Leitfähigkeit nimmt mit sinkender Temperatur zu —, erschien es gegeben, die SOMMERFELDsche Metalltheorie auf die Aromaten anzuwenden. In dieser steckt nämlich[7]) — freilich in einfachster Form — ein wichtiges Modell, das sich bei diesen Untersuchungen sehr bewährt hat, das Kastenmodell. Ihm liegt die These der „Freiheit" der Leitungselektronen zugrunde, die nach der hier benutzten Definition[8]) ebenfalls *B*-Elektronen sind.

Denken wir uns das Metallstück als einen solchen Kasten, dessen Form durch die äußere Gestalt des Stückes bedingt ist, seien die begrenzenden Potentialwände zunächst unendlich hoch und steil und bringen wir in diesen Kasten die Leitungselektronen, so bilden sie in ihm ebene, stehende Wellen, deren Dichtefunktionen und deren Energiespektrum in sehr einfacher Weise berechnet werden können.

Schreiben wir jedem *B*-Elektron eine Wellenfunktion $\psi\,(x, y, z)$ zu und seien diese Wellenfunktionen die Lösungen von SCHRÖDINGER-Gleichungen für die Bewegung in einem in x, y, z periodischen Feld,

[1]) II. 89 unten. [2]) P. DEBYE und P. SCHERRER, Physik. Z. **18** (1917) 301; vgl. auch A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. 3. Aufl. 1922. S. 156. [3]) O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **43** (1937) 238. [4]) E. HÜCKEL, Z. Physik **70** (1931) 204. [5]) G. E. WASHBURN, Ann. Physik **48** (4) (1915) 236. [6]) A. SMEKAL, in „Die Physik" **4** (1936) 17, 173. B. GUDDEN, in Ergebn. exakt. Naturwiss. **13** (1932) 224. [7]) N. F. MOTT und H. JONES, Theory of properties of metals and alloys. Oxford 1936. S. 51. [8]) I. 59.

so war die große Vereinfachung, die SOMMERFELD bei seinen Untersuchungen vornahm, daß er das Feld, das auf ein Elektron an einem gegebenen Punkte angreift, im Mittel gleich Null setzte, so daß das Potential $V(x, y, z)$ innerhalb des Metalls als konstant und z. B. gleich Null angenommen werden darf. Dadurch erhält die SCHRÖDINGER-Gleichung die besonders einfache Form:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \cdot \psi = 0, \tag{1}$$

so daß sie identisch wird mit der partiellen Differentialgleichung:

$$\Delta u + k^2 u = 0, \tag{2}$$

die Lord RAYLEIGH benutzte, um die in einem Kasten auftretenden, stehenden Schallwellen zu beschreiben[1]).

Dieses Modell ist natürlich nur eine Näherung, denn das Potential muß ja bei jedem Kern eine Singularität besitzen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß z. B. bei den Alkalimetallen der nicht konstante Teil des Potentials nur einen sehr kleinen Einfluß auf eine Reihe von physikalischen Eigenschaften besitzt[2]), so auf die optischen Konstanten, den HALL-Koeffizienten, die Emission weicher Röntgenstrahlen und die uns hier besonders interessierende magnetische Suszeptibilität. Wir haben bisher angenommen, daß für die Aromaten und den Graphit, der als einwertiges Metall aufgefaßt wird, das gleiche gilt. In der Tat findet man auch hier, daß die unter der Voraussetzung

$$V(x, y, z) = \text{const}$$

berechnete diamagnetische Anisotropie in guter Übereinstimmung mit der tatsächlich gefundenen steht, wie wir sehen werden.

Die Annahme der „Freiheit" der B-Elektronen der Aromaten wurde bisher damit begründet, daß das Endglied der Reihe der Aromaten, der Graphit, ein wahres[3]) Metall ist, so daß die B-Elektronen in ihm wie in der SOMMERFELDschen Metalltheorie als „frei" betrachtet werden dürfen[4]). Die Übertragung auf die unteren Glieder der Reihe erschien berechtigt, weil sich zwischen ihnen kontinuierliche

[1]) J. W. STRUTT, Baron Rayleigh, Theory of Sound, 2 Bde. London 1894 und 1896. [2]) N. F. MOTT und H. JONES, loc. cit., S. 315. [3]) Die durch die Schichtengitternatur des „zweidimensionalen Metalls" Graphit bedingten Unterschiede gegenüber einem gewöhnlichen Metall entsprechen denen von dünnen, insbesondere monoatomaren Filmen gegenüber kompakten Metallen; sie werden kurz in Abschnitt I (siehe unten), ausführlich in Abschnitt III D besprochen. [4]) Dies tut z. B. auch K. S. KRISHNAN in seinen neuesten Veröffentlichungen über Graphit (Nature **145** (1940) 31 bis 32, 388).

Übergänge bezüglich Bau, Farbe, chemischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften finden.

Dieser Analogieschluß findet seine tiefere Begründung darin, daß die mittlere Nullpunktsenergie der B-Elektronen in der Reihe Benzol—Graphit vier- bis fünfmal größer ist als ihre Bindungsenergie. In den Aromaten ist pro Kohlenstoffbindung ein B-Elektron vorhanden; fassen wir diese Bindung im Sinne von London[1]) als Dreielektronenbindung nach Pauling[2]) auf, so ergibt sich die Bindungsenergie dieses B-Elektrons wie folgt: Calorischer Wert der Bindung $C_{ar.}-C_{ar.}=96$ kcal; calorischer Wert der einfachen $C-C$-Bindung 71 kcal[3]); somit Bindungswert des B-Elektrons 25 kcal entsprechend ungefähr 1 eV. Andererseits ist die Dichte[4]) der B-Elektronen (Zahl im Kubikzentimeter): im Benzol $7{\cdot}4\cdot10^{22}$, im Graphit $11{\cdot}8\cdot10^{22}$ (vgl. Tabelle 1); dies entspricht nach der Fermistatistik einer mittleren Nullpunktsenergie ε_0 von 3·82 eV beim Benzol und 5·21 eV beim Graphit; beim Silber sind die entsprechenden Werte $5{\cdot}95\cdot10^{22}$ und 3·33 eV, alles bezogen auf 0° C. Die Dichte der B-Elektronen steigt in der Reihe Benzol—Graphit kontinuierlich an.

Tabelle 1. Fläche, Raumdichte und mittlere Nullpunktsenergie der B-Elektronen der Aromaten.

Name	p	F in Å²	$n\cdot10^{-22}$	ε_0 in eV
Benzol	6	24·98	7·39	3·82
Durol	6	24·26	7·61	3·90
Hexamethylbenzol	6	23·62	7·82	3·97
Diphenyl	12	47·55	7·76	3·95
Naphthalin	10	38·35	8·03	4·04
Anthracen	14	53·03	8·12	4·07
Phenanthren	14	52·73	8·17	4·09
Pyren	16	56·6	8·70	4·26
Chrysen	18	65·79	8·42	4·17
1,2,5,6-Dibenzanthracen	22	80·12	8·45	4·18
$C_{24}H_{12}$[5])	24	82·67	8·93	4·33
$C_{54}H_{18}$[5])	54	175·4	9·47	4·51
$C_{96}H_{24}$[5])	96	290·8	10·16	4·72
Graphit	2	5·24	11·75	5·21

[1]) F. London, C. R. Acad. Sci. Paris **205** (1937) 30. [2]) L. Pauling und E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics. 1935. S. 362. [3]) H. A. Stuart, Molekülstruktur. 1934. S. 349. [4]) Unter Zugrundelegung des Wertes $r_0=2{\cdot}82$ Å, vgl. Abschnitt III A a. [5]) „Kreisförmiger" Kohlenwasserstoff von Pauling, vgl. Abschnitt III C.

Die Gesamtfläche F ergibt sich aus der Summe der Zahl der Benzolkerne mit der Fläche 5·24 Å², vermehrt um die Begrenzungszone, die sich aus der Summe der Zylinderabschnitte mit dem Radius 2·82 Å ergibt (Abschnitt III A 1, vgl. auch II., S. 96ff.). Das den B-Elektronen zur Verfügung stehende Volumen, das nicht identisch mit dem Volumen des Moleküls, sondern kleiner ist, ergibt sich durch Multiplikation von F mit der Kastenhöhe 3·25 Å (Abschnitt III A 1). n ist die Zahl der B-Elektronen in der Volumeinheit, p die Zahl der B-Elektronen im Molekül; beim Graphit wurde die mittlere Zahl der B-Elektronen pro Benzolkern (sechseckiges Prisma) angegeben.

Die Sommerfeldsche Metalltheorie basiert auf der These der „Freiheit" der Leitungs-(B)-Elektronen, die in dem Metallkasten „eingesperrt" sind. Diese These hat durch mehrere Untersuchungen von Sommerfeld und seinen Mitarbeitern Welker[1]) und Hartmann[2]) in letzter Zeit eine tiefere Begründung erfahren.

Sommerfeld untersuchte die künstlichen Grenzbedingungen beim Kepler-Problem und dem beschränkten Rotator. Das Wasserstoffatom, dessen erste ψ-Funktion unter normalen Bedingungen eine Knotenfläche im Unendlichen hat, „sperrte" er in einen Kugelkasten mit unendlich hohen und steilen Potentialwänden „ein" und zeigte, daß die Bindung an den Kern durch die Gegenwirkung des Potentialwalles herabgesetzt wird; erteilen wir dem Radius des Kugelkastens den Wert von 1·835 atom. Einh., dann wird die Gesamtenergie des Systems gleich Null, das Elektron ist „frei". Es hat alsdann wegen der Kleinheit des ihm zur Verfügung stehenden Raumes eine hohe Dichte und dementsprechend eine hohe mittlere Nullpunktsenergie.

Die Dichte der B-Elektronen im Graphit ist mit $11{\cdot}75 \cdot 10^{22}$ etwa halb so groß als die des „freien" Elektrons im Sommerfeldschen Kugelkasten mit $26{\cdot}0 \cdot 10^{22}$. Wenn auch aus verschiedenen Gründen diese Zahlen nicht direkt miteinander vergleichbar sind, so kann man doch wohl annehmen, daß die B-Elektronen des Graphits sich im Zustand der praktischen „Freiheit" befinden und von dem der idealen nicht mehr weit entfernt sind (vgl. Abschnitt IV).

Der ausgesprochenen Individualität der die Verbindung aufbauenden Teilstücke tragen wir unter Verwertung der chemischen Erfahrung durch Unterteilung des Gesamtkastenraumes des Moleküls Rechnung, womit eine entsprechende Aufteilung der Gesamtzahl der B-Elektronen in Zweier-, Sechser- (Benzol-) und Zehnergruppen

[1]) A. Sommerfeld und H. Welker, Ann. Physik (5) **32** (1938) 56.
[2]) A. Sommerfeld und H. Hartmann, Ann. Physik (5) **37** (1940) 333.

(Naphthalinreste) verbunden ist; diese Zahl ist erfahrungsgemäß stets gerade. Die Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen stellen, wie bereits früher ausgeführt wurde[1]), die kleinsten abgeschlossenen Systeme in der Fülle der möglichen dar; die Bildung insbesondere der sehr stabilen Sechsergruppen wird angestrebt, wie wir unten an einer Anzahl von Beispielen zeigen werden. Somit entsprechen diese Gruppen in den ausgesprochen flachen, beinahe zweidimensionalen Aromaten den Zweier-, Achter-, Achtzehnerschalen der dreidimensionalen Atome und Verbindungen; wie nach KOSSEL[2]) und LEWIS[3]) beim Aufbau von Verbindungen insbesondere die Bildung von Achterschalen angestrebt wird, so bei den kondensierten Aromaten die von Sechsergruppen von *B*-Elektronen. Bei der Charakterisierung der Krebskohlenwasserstoffe wurde dieses „Aufteilungsprinzip" bereits benutzt. Das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, z. B. besteht hiernach aus zwei Sechser- und einer Zweiergruppe, von denen die beiden ersteren in den äußeren, reaktionsträgen Benzolkernen untergebracht sind, während die Zweiergruppe auf die beiden Mesokohlenstoffatome des Mittelkerns entfällt, an dem die chemischen Reaktionen bevorzugt stattfinden (Abb. 1)[4]).

Abb. 1. Schematische Darstellung der Aufteilung der 14 *B*-Elektronen des Anthracens in 2 Sechsergruppen (schraffiert) und 1 Zweiergruppe (2 Punkte). Die in den Sechsergruppen untergebrachten *B*-Elektronen nehmen Zylinder ein, deren Mäntel sich im Mittelkern annähernd berühren.

So kommen den einzelnen „Gruppen" verschiedene Funktionen beim Aufbau, beim chemischen und physikalischen Verhalten der mehr- und vielkernigen Aromaten zu; sie liefern insbesondere einen verschiedenen Beitrag zum mittleren Radiusquadrat der LANGEVINschen Formel (siehe unten): die Zweiergruppen ergeben hierbei den weitaus größten Beitrag pro Gruppe.

Das Kastenmodell liefert uns die Dichteverteilung der *B*-Elektronen in der Reihe Benzol—Graphit.

Nun aber steht, wie bereits STONER gezeigt hat, die Dichteverteilung der Elektronen in engem Zusammenhang mit der dia-

[1]) II. 95ff. [2]) W. KOSSEL, Ann. Physik **49** (4) (1916) 229. [3]) G. N. LEWIS, Valenz und Bau der Atome und Moleküle. Vieweg 1927 [4]) Vgl. die Bemerkungen zu Abb. 5, Abschnitt III C.

magnetischen Suszeptibilität[1]). Sie ergibt sich hiernach aus der radialen Ladungsverteilung, die die HARTREEsche Methode des „self-consistent field" insbesondere für kugelsymmetrische Atome, Ionen und Moleküle liefert. Sei dN'/dr die Ladung in Elektroneneinheiten für den Einheitsradienabstand (d. h. in einer Kugelschale von der Dicke einer Einheit); die Gesamtladung $\int (dN'/dr) \cdot dr$ ist alsdann gleich der Zahl der Elektronen im Atom oder Ion. Für die diamagnetische Suszeptibilität pro Atom findet er:

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \int_0^\infty r_i^2 \, dN'/dr_i \cdot dr_i, \tag{3}$$

während die LANGEVINsche Formel lautet:

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_{N'} \overline{r_i^2}. \tag{4}$$

Der Vergleich mit dem Experiment ergibt alsdann die Probe für die Richtigkeit der benutzten Dichteverteilung. Sie fällt durchaus zugunsten der mit Hilfe der HARTREEschen Methode errechneten aus.

Das Integral in (3) stellt den Flächeninhalt einer Kurve dar, bei der $r^2 dN'/dr$ gegen r aufgetragen ist. In ganz ähnlicher Weise verfahren wir bei der Ermittlung der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten, für die die klassische Physik die Formel liefert:

$$\Delta K_M = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_p \overline{r_k^2} = -4{\cdot}248 \cdot 10^{10} \sum_p \overline{r_k^2}, \tag{5}$$

hier ist ΔK_M die diamagnetische Anisotropie pro Mol, p die Zahl der B-Elektronen im Molekül, r_k der Radius der äquivalenten Kreisbahn, N die LOSCHMIDTsche Zahl; $\sqrt{r_k^2}$ bedeutet den Mittelwert des Radius einer äquivalenten mittleren Kreisbahn in der Molekülebene; im folgenden wird er kurz „Radiusmittel" genannt. Dieser Wert ist bei zahlreichen Aromaten bestimmt. Wir wollen zeigen, daß er innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist mit der Quadratwurzel aus dem mittleren Radiusquadrat der Dichteverteilung der B-Elektronen, wie es das Kastenmodell liefert (Abschnitt II 2 und III). Wir betrachten dies als eine Bestätigung der Brauchbarkeit des Kastenmodells, das uns gleichzeitig eine anschauliche Vorstellung der Bahnen liefert, die die den verschiedenen Gruppen zugehörigen B-Elektronen unter dem Einfluß des magnetischen Feldes im Molekül beschreiben.

[1]) E. C. STONER, Proc. Leeds phil. and lit. Soc. 1 (1929) 484.

Lonsdale[1]) hat ein instruktives Modell entwickelt (Abb. 2), bei dem der Unterschied der A- und B-Elektronen deutlich hervortritt. Hiernach sind die in einfachen Bindungen unterzubringenden A-Elektronen kugelsymmetrisch um die Kohlenstoffatome verteilt, während die B-Elektronen unter der Wirkung des Magnetfeldes im Kreise um die Kernkohlenstoffatome umlaufen; das Radiusmittel ihrer Bahnen ist durch die stark ausgezogene Kreislinie gekennzeichnet, die in der Ebene der Kerne liegt und letztere umschließt. Das Lonsdalesche Modell stimmt in vielen Beziehungen mit den Vorstellungen überein, die von mir beim Zylinderkastenmodell des Benzols entwickelt wurden[2]); es ist geeignet, die bisher noch vorhandene Differenz zwischen dem Hückelschen Benzolmodell und meinem Kastenmodell aus dem Wege zu räumen, die darin besteht, daß im Hückelschen Modell die Ringebene eine Knotenebene ist, in meinem nicht. Denn aus der Mitteilung von Lonsdale geht hervor, daß die diamagnetischen Verhältnisse bei den Aromaten am einfachsten so beschrieben werden können, daß die Molekülbahnen der B-Elektronen eben und in der Ebene der Benzolkerne gelegen sind.

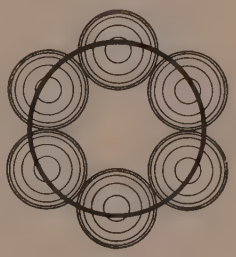


Abb. 2. Die Verteilung der A- und B-Elektronen im Benzol nach Lonsdale. Die A-Elektronen sind kugelsymmetrisch um die Kohlenstoffrümpfe verteilt, während die Molekülbahnen der B-Elektronen eben sind und in der Ebene der Atomkerne liegen. Die dick ausgezogene Kurve entspricht dem Radiusmittel.

Der Grund der Differenz liegt darin, daß es sich bei dem Hückelschen Modell um ein „freies" Benzolmolekül[3]), bei meinem um ein „eingesperrtes" im Sinne der „künstlichen Grenzbedingungen" von Sommerfeld handelt. In einem flachen Kasten, wie er für die Aromaten gegeben ist, können die axialen Quantenzahlen für den Grundzustand keine höheren Werte als Eins annehmen; dies ergibt sich aus meinen Rechnungen für Benzol und Naphthalin[4]); hier sind dementsprechend Knotenebenen in der Ringebene aus energetischen Gründen nicht möglich. Besonders deutlich werden die Verhältnisse beim Graphit. Hier ist das Verhältnis der Höhe der einzelnen Schicht (3·3 Å) zu der Schicht-

[1]) K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London **159** (1937) 149. [2]) I. und II. [3]) Bei einem „freien" Molekül sind keine behindernden Potentialwälle vorhanden, die z. B. von anderen Atomen oder Molekülen herrühren können. [4]) I, 71, II. 105 ff.

ausdehnung so klein, daß man eine solche Schicht, in deren Richtung praktisch allein die Stromleitung erfolgt[1]), als „zweidimensionales Metall" im Sinne von LENNARD-JONES und WOODS[2]) betrachten kann. In der Tat fanden die genannten Autoren ganz in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen, daß auch hier die axiale Quantenzahl keine größeren Werte als Eins annehmen kann.

Das LONSDALEsche Modell entspricht nicht ganz der hier vertretenen Auffassung. Auf einen Unterschied wollen wir nunmehr eingehen. Das Modell ist auf den PAULINGschen Überlegungen aufgebaut, wonach die B-Elektronen sich „frei" von einem Ringkohlenstoffatom zum nächstliegenden bewegen können[3]). Die LONDONsche Theorie basiert auf der gleichen Voraussetzung[4]); dem hier benutzten Kastenmodell liegt aber die SOMMERFELDsche Hypothese der vollkommenen „Freiheit" der Leitungselektronen zugrunde.

Wir wollen diesen Unterschied durch kurze Besprechung der LONDONschen und PAULINGschen Berechnungen der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten deutlicher machen und zeigen, daß das Kastenmodell den tatsächlichen Verhältnissen besser Rechnung trägt.

LONDON dehnt die von HÜCKEL[5]) und MULLIKEN[6]) entwickelte „molecular orbital theory" auf die Anwesenheit des magnetischen Feldes aus[7]). Er berücksichtigt hierbei[4]) ebenfalls lediglich die Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen und erhält für die Wellenfunktion c_k des einzelnen Elektrons und die Energie E die Beziehung

$$\sum c_k[\eta_{k,l} W_1 e^{2\pi i f_{k,l}} + \delta_{k,l}(W_0 - E)] = 0. \tag{6}$$

Hier ist

$$\eta_{k,l} = \begin{cases} 1, \text{ wenn } k \text{ ein Nachbar von } l \text{ ist,} \\ 0, \text{ wenn } k \text{ nicht ein Nachbar von } l \text{ ist.} \end{cases} \tag{7}$$

Weiter ist:

$$\delta_{k,l} = \begin{cases} 1 \text{ für } k = i, \\ 0 \text{ für } k \neq i. \end{cases}$$

W_1 ist das gewöhnliche Austauschintegral von Nachbarn nach der „orbital theory", W_0 ist das COULOMBsche Integral, und das magnetische Feld H geht in $f_{k,l}$ ein, das gleich ist $(e/h \cdot c)\, H \cdot S_{k,l}$, wo $S_{k,l}$

[1]) G. E. WASHBURN, Ann. Physik (4) **48** (1915) 236. [2]) J. E. LENNARD-JONES und H. J. WOODS, Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 727. [3]) L. PAULING, J. chem. Physics **4** (1936) 673ff. [4]) F. LONDON, J. chem. Physics **5** (1937) 837. [5]) E. HÜCKEL, Z. Physik **70** (1931) 204. Z. Elektrochem. **43** (1937) 752, 827. [6]) R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **41** (1932) 49. [7]) F. LONDON, C. R. Acad. Sci. Paris **205** (1937) 28.

die Fläche eines Dreiecks ist, das von den Nachbarn k, l und einem in der Molekülebene beliebig gewählten Nullpunkt gebildet wird. Die Formel (6) liefert für die einfachen kondensierten Aromaten: Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren und für Diphenyl gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Indes gibt diese Formel doch nur in großen Zügen die Verhältnisse richtig wieder: so findet, wie aus dem diamagnetischen und chemischen Verhalten hervorgeht, zwischen den beiden Nachbarkohlenstoffatomen des Diphenyls, die die Bindung der beiden Benzolkerne bewerkstelligen, kein Übergang „freier" Elektronen statt und dasselbe gilt für die entsprechenden Kohlenstoffatome in den Diphenylderivaten Phenanthren und Pyren; andererseits ist ein solcher „freier Übergang" zwischen den nicht benachbarten Mesokohlenstoffatomen des Anthracens zweifellos vorhanden; dies wird im einzelnen in den Abschnitten III A b und III B ausgeführt.

Es ist klar, daß die Formel (7) nur eine erste Näherung darstellt; sie berücksichtigt ja auch z. B. beim Benzol von den 5 möglichen Mesomeren:

1 2 3 4 5

nur die Kekuléschen Strukturen 1 und 2; daß die anderen nicht vernachlässigt werden dürfen, wurde oben am Beispiel des Anthracens gezeigt. Für den Mittelring des Anthracens spielt die kanonische Struktur 3 die Hauptrolle.

Auf die früher angestellten Überlegungen[1]) über die Bedeutung der Größe des Durchmessers in den homologen Ringsystemen $C_{2n}H_{2n}$, die sich an die alten Arbeiten von Willstätter und Waser über das Cyclooktatetraen[2]) anschlossen, sei kurz hingewiesen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß es von grundsätzlicher Bedeutung ist, daß der Durchmesser des Benzols im Gegensatz zum Cyclooktatetraen kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms; nur so wird die leichte Verschiebbarkeit des Cyclooktatetraens verständlich. Auch dies zeigt die Notwendigkeit, die Mesomeren 3, 4

[1]) I. 67. [2]) R. Willstätter und E. Waser, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 3423.

und 5 zu berücksichtigen. Das Kastenmodell tut dies in einfacher Weise[1]) und ist daher vorzuziehen.

Die Londonsche Formel (6) enthält die Paulingsche für höhere Glieder der aromatischen Reihe; letztere nimmt alsdann, wie London gezeigt hat[2]), die Form an:

$$\lambda \int i_s \, ds = - \int\int H_n \, d\sigma,$$

wo λ eine Konstante, i die Stromintensität und $d\sigma$ das Flächenelement ist. In beiden Ableitungen steckt also die Gleichung (7), die eine weniger gute Näherung darstellt. Ein Vergleich der Rechenergebnisse nach dem Paulingschen und dem Kastenmodell ist in Abschnitt III B und III C sowie auf Tabelle 6 gegeben. Das von Pauling gestellte Problem ist äquivalent dem der Berechnung des magnetischen Effektes von Strömen, die in einem leitenden Netzwerk induziert werden. Dieses Netzwerk wird durch die Verbindungen zwischen den benachbarten aromatischen Kohlenstoffatomen gebildet (Abb. 3).

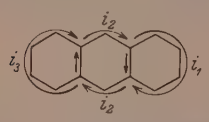


Abb. 3. Induzierte Kreisströme der B-Elektronen im Anthracen nach Pauling.

Mit Beginn unserer Kenntnisse über die diamagnetische Anisotropie der Aromaten haben die Entdecker dieser Eigenschaft: Raman[3]), Krishnan und seine Mitarbeiter[4]), Lonsdale[5]), Ehrenfest[6]) sowie Pauling[7]) und London[8]) die Hypothese aufgestellt, daß unter dem Einfluß des magnetischen Feldes bestimmte Valenzelektronen (siehe unten) nicht mehr Atom-, sondern Molekülbahnen beschreiben. Diese Hypothese ergab sich fast zwangsläufig aus den experimentellen Ergebnissen sowie der Formulierung der diamagnetischen Anisotropie

[1]) II 89; das Kastenmodell gibt ohne weiteres die Superposition der kanonischen Strukturen; von einer Resonanzenergie kann hierbei freilich keine Rede sein; dies ist kein Nachteil des Modells; vgl. die Ausführungen von A. Eucken über die Bedeutung dieser Resonanzenergie in Lehrbuch der chemischen Physik I. 1938. S. 394. [2]) F. London, J. chem. Physics **5** (1937) 837. Physica **2** (1935) 345. [3]) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. (A) **113** (1927) 511; C. R. Acad. Sci. Paris **184** (1927) 449. [4]) K. S. Krishnan und S. Banerjee, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **234** (1935) 265. K. S. Krishnan, B. C. Guha und S. Banerjee, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **231** (1933) 235. [5]) K. Lonsdale, Z. Kristallogr. **95** (1936) 471. K. Lonsdale und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **156** (1936) 597. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 149. [6]) P. Ehrenfest, Z. Physik **58** (1929) 719. [7]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114** (1927) 181. J. chem. Physics **4** (1936) 673. [8]) F. London, J. chem. Physics **5** (1937) 837.

auf Grund der LANGEVINschen Gleichungen[1]) sowie der für die diamagnetische Suszeptibilität eines Atoms (4); letztere läßt sich, wie VAN VLECK gezeigt hat[2]), auch auf Moleküle übertragen, vorausgesetzt, daß sie an Valenzelektronen nur die im wesentlichen kugelsymmetrisch verteilten, in einfachen Bindungen unterzubringenden A-Elektronen enthalten. Bei Molekülen der genannten Art ist die Suszeptibilität additiv: sie setzt sich aus der Summe der atomaren Suszeptibilitäten zusammen. Die Quadratwurzel aus dem mittleren Radiusquadrat der LANGEVINschen Formel ist für die Atome innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem röntgenographisch ermittelten Atomradius, d. h. dem halben Kernabstand, wie BHATNAGAR und MATHUR[3]) an einem großen Beobachtungsmaterial überzeugend nachgewiesen haben. Dieser Wert beträgt z. B. für Diamant 0·71 Å, während der „effektive" Radius, den die Röntgenanalyse liefert, 0·77 Å groß ist. Es kann also wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Quadratwurzel aus dem mittleren Radiusquadrat nach (4) keine bloße Rechengröße ist. Wir wollen ihren Wert als den Radius der Kugel betrachten, auf der sich die A-Elektronen im Mittel gerade noch ungestört nach allen Seiten hin bewegen können. Dieser Radius ist viel kleiner als der Wirkungsradius des zugehörigen Atoms; letzterer ergibt sich für das Kohlenstoffatom zu 1·63 Å[4]), ist also etwa 0·9 Å größer als der „effektive".

Hieraus ergab sich die Interpretation von r^2 als des mittleren Quadrats von Radien von Elektronenbahnen, eine Interpretation, die fast allgemein angenommen wurde und ja auch der ursprünglichen LANGEVINschen Formulierung entspricht.

Da nun der Wert des Radiusmittels bei den Aromaten gemäß (4) weit über den des „effektiven" Radius des Kohlenstoffatoms hinausgeht, wurde es klar, daß bei den Aromaten bestimmte Elektronen besonders große Bahnen beschreiben, die nach PAULING beim Graphit 45 Benzolkerne im Mittel bedecken. LONSDALE, PAULING, LONDON nehmen an, daß diese Elektronen die „nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen" von E. HÜCKEL[5]), unsere B-Elektronen sind. Dieser Standpunkt wird auch hier eingenommen.

[1]) M. P. LANGEVIN, Ann. Chim. Physique (8) **5** (1905) 70. [2]) I. H. VAN VLECK, Theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford 1932. [3]) S. S. BHATNAGAR und K. N. MATHUR, Physical principles and application on magnetochemistry. Macmillan 1935. [4]) M. MAGAT, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 4. [5]) E. HÜCKEL, Z. Physik **70** (1931) 204.

Wir müssen noch kurz auf die Beziehungen zwischen Diamagnetismus und „Freiheit" der B-Elektronen auf Grund der klassischen und Quantenmechanik eingehen.

Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik ist die diamagnetische Suszeptibilität eines Gases „freier" Elektronen gleich Null. Bohr[1]) hat dies folgendermaßen begründet: Die Energie eines jeden Elektrons ist — gleichgültig, ob ein magnetisches Feld vorhanden ist oder nicht — einfach proportional dem Quadrat seiner Geschwindigkeit; diese ändert sich aber im magnetischen Feld nicht; der Ausdruck für die Energie enthält daher nicht das Feld, und das magnetische Moment verschwindet. van Leeuwen[2]) hat dann weiter gezeigt, daß das Moment nach der klassischen Mechanik auch dann verschwindet, wenn die Elektronen sich in einem variablen Felde bewegen.

Wie indes Landau gezeigt hat[3]), liefert die Wellenmechanik ein anderes Resultat: Der Bewegungszustand eines freien Elektrons kann durch drei Komponenten seiner Geschwindigkeit nur bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes bestimmt werden. In Anwesenheit eines Feldes bewegt sich ein Elektron in kreisförmigen Bahnen um die Feldrichtung; die Energie der Bewegung ist hierbei nach bekannten Gesetzen gequantelt.

In der Quantentheorie ist, wenn man vom Elektronenspin absieht, das Fermigas „freier" Elektronen diamagnetisch[4]). Berücksichtigen wir auch den Spin, so finden wir beim Einschalten eines Magnetfeldes Paramagnetismus des Elektronengases eines Metalls[5]), der dadurch hervorgerufen wird, daß in der obersten Kugelschale des Impulsraumes einfach besetzte Zellen auftreten.

Da die durch die Einschaltung des Feldes hervorgerufene Energieänderung klein ist, werden wir erwarten, daß dieser Effekt auf die Metalle beschränkt ist, da nur hier wegen der großen Zahl und Nähe der Linien des Energiespektrums das Heben eines Elektrons in einen höheren Quantenzustand mit einem geringen Aufwand an Energie möglich ist; bei den niederen Aromaten ist dies nicht der Fall. Da-

[1]) N. Bohr, Diss., Kopenhagen 1911. [2]) J. H. van Leeuwen, Diss., Leiden 1919; Auszug in J. Physique (6) **2** (1921) 361. [3]) L. Landau, Z. Physik **64** (1930) 629. C. G. Darwin, Proc. Cambridge Philos. Soc. **27** (1932) 86. E. Teller, Z. Physik **67** (1931) 311. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. London (A) **152** (1935) 672. [4]) H. Bethe im Handbuch der Physik XXIV/2 (1933) 477. [5]) A. Haas, Materiewellen und Quantenmechanik. 1934. S. 226ff.

gegen könnten beim Graphit die numerischen Beträge der verschiedenen diamagnetischen Suszeptibilitäten zu niedrig sein, da ihnen noch Beträge von Paramagnetismus mit umgekehrtem Vorzeichen überlagert sind. Die hierfür anzubringende Korrektur ist jedoch, wie im Abschnitt III D gezeigt wird, klein und für unsere Überlegungen ohne Bedeutung.

Wir fassen noch einmal kurz das Ergebnis des Abschnittes I zusammen: Die diamagnetische Anisotropie der Aromaten ist durch ihren ausgesprochen flachen Bau und die Anwesenheit von *B*-Elektronen hoher Nullpunkts- und niedriger Bindungsenergie bedingt. In keiner anderen Körperklasse findet sich eine derartige Massierung von *B*-Elektronen auf kleinem Raum bei gleichzeitiger geringer Bindungsenergie wie hier. Im Äthylen ist die Dichte der *B*-Elektronen nur etwa halb so groß wie im Benzol[1]), die mittlere Nullpunktsenergie dementsprechend etwa drei Fünftel der der *B*-Elektronen im Benzol; dazu kommt, daß im Äthylen eine normale Doppelbindung vorliegt, deren *B*-Elektronen fester gebunden sind als die einer Dreielektronenbindung im Benzol[2]).

Ausgangspunkt der Überlegungen ist wie bisher die These von der „Freiheit" der *B*-Elektronen im Sinne der Sommerfeldschen Metalltheorie. Nach den Modellvorstellungen bilden die *B*-Elektronen z. B. im Zylinderkasten des Benzols stehende Wellen; die geschlossenen Bahnen der *B*-Elektronen, deren mittleres Radiusquadrat das charakteristische Glied der Langevinschen Gleichungen bildet, kommen erst beim Einschalten des magnetischen Feldes zustande.

Zur Prüfung der mit Hilfe des Kastenmodells errechneten „Radienmittel" benutzen wir die letzte kritische Zusammenstellung aller vorhergehenden Messungen der diamagnetischen Suszeptibilitäten von Lonsdale, die als besonders zuverlässig erscheint[3]). Lonsdale hat zusammen mit Krishnan eine Reihe von Irrtümern früherer Messungen und Berechnungen von Krishnan und seinen Mitarbeitern aufgeklärt und richtig gestellt[4]).

[1]) III. 193 unten; die dort angegebenen Zahlen haben nur die Bedeutung von Vergleichswerten. [2]) Dies folgt aus den Bindungsenergien der Drei- und Vierelektronenbindung beim Kohlenstoff (96 und 125 kcal) sowie dem Umstand, daß eine Dreiergruppe nicht abgeschlossen ist. [3]) K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 149. [4]) K. Lonsdale und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **156** (1936) 597.

II.

1. Die Randbedingungen des Kastenmodells.

Bei den bisherigen Berechnungen der Dichteverteilung und des Energiespektrums der B-Elektronen mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung benutzten wir ein besonders einfaches Kastenmodell, nämlich ein solches mit unendlich hohen und steilen Potentialwänden. Diese Wände sind aber endlich hoch und steil. Dadurch ändert sich, wie schon kurz erwähnt wurde[1]), der Verlauf der Wellenfunktionen etwas; sie werden nicht unmittelbar am Kastenrande gleich Null, sondern greifen über diesen noch hinaus. Dadurch wird der Radius r_0 des Zylinderkastens des Benzols z. B., der in die Berechnung der Wellen- und Dichtefunktionen eingeht, etwas vergrößert. Dies macht sich wieder bei der Berechnung des Radiusmittels geltend, das in der LANGEVINschen Formel die ausschlaggebende Rolle bei der Ermittlung der diamagnetischen Anisotropie spielt.

Wir gehen zur Ermittlung dieser durch die Randbedingungen gegebenen Korrekturen vom Endglied der Reihe, dem Metall Graphit, aus, und benutzen die Überlegungen von BETHE über die Randbedingungen im Metall[2]).

Der Potentialabfall am Rande des Metalles erfolgt nach der Gleichverteilungstheorie auf einer ganz minimalen Strecke; bei Berücksichtigung der Bildkraft würde die Elektronenwolke eine feste Grenze nahe der Oberfläche haben.

Wenn man diese Grenze abschätzen will, so darf man das Gleichverteilungsprinzip für eine senkrechte Entfernung x von der Oberfläche in der Größe von einigen Å vernachlässigen, und lediglich die Bildkraft $-e^2/4x$ in Rechnung setzen. Damit die schnellen Elektronen noch gerade bis zum Abstand x gelangen können, muß ihre potentielle Energie dort gleich der negativen Austrittsarbeit w sein; es muß daher gelten:

$$w = e^2/4x; \quad x = e^2/4w = \frac{3{\cdot}55}{w}\,\text{Å},$$

wenn w in Volt gemessen wird. Da die Austrittsarbeit für die meisten Metalle zwischen 3 und 5 Volt liegt, hat also x in diesen Fällen den Wert zwischen 0·7 und 1·2 Å.

Bei den aromatischen Molekülen ist die Austrittsarbeit identisch mit dem Ionisationspotential, das bei den niederen Aromaten 9 bis

[1]) II. 98. [2]) H. BETHE im Handbuch der Physik XXIV 2 (1933) 420.

10 Volt beträgt[1]) und bei den höheren allmählich auf den Wert der Austrittsarbeit des Graphits zurückgehen dürfte.

Wie nun GANGULI gezeigt hat[2]), verhalten sich feinste Bruchstücke von Graphit diamagnetisch wie Benzol, d. h. die diamagnetische Anisotropie geht auf den Wert des Benzols zurück, also auf etwa den fünften Teil. Es liegt deshalb eine gewisse Berechtigung dafür vor, die obige Formel auch auf die niederen Aromaten zu übertragen. In diesem Falle würde x für Benzol den Wert von 0·4 Å haben, während der Wert für Graphit etwa 1 Å betragen würde; für die bekannten höheren Aromaten, deren Molekulargewicht gegenüber dem des Graphits sehr klein ist, würde sich ebenfalls 0·4 Å ergeben. Da es zur Zeit keine anderen Methoden gibt, um diese Werte zu ermitteln, wollen wir im folgenden diese Schätzungen benutzen.

2. Die Bestimmung des „Radiusmittel".

Die Dichteverteilung der B-Elektronen im Grundzustand des Benzols wird durch die Summe der Quadrate der zugehörigen radialen Verteilungsfunktionen gegeben[3]):

$$U(\varrho') = \frac{R_{01}^2}{2\pi} + \frac{R_{11}^2}{\pi}, \tag{8}$$

die Abb. 4 für den Halbmesser liefert. In (8) ist $\varrho' = \varrho / r_0$; ϱ ist in der Molekülebene der Abstand des Elektrons vom Zentrum des Kohlenstoffringes, r_0 ist gleich dem Radius des Zylinderkastens. Uns interessiert nun der Wert des mittleren Radius der Elektronenbahnen ϱ

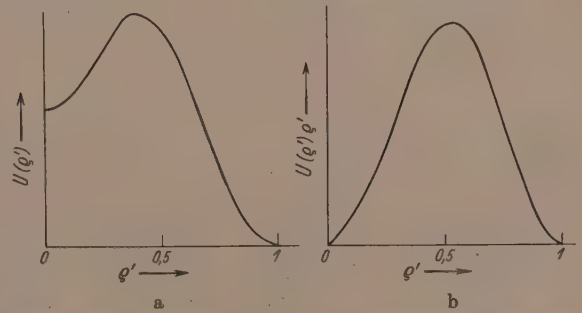


Abb. 4a. Verlauf der Funktion $U(\varrho')$. Die Ordinatenwerte sind um die Hälfte verkleinert.

Abb. 4b. Verlauf der Funktion $U(\varrho')\varrho'$. Ordinaten und Abszissenwerte sind maßgerecht.

[1]) Benzol I = 9·6 Volt, Xylol I = 10·0 Volt. P. E. BOUCHER, Physic. Rev. **19** (1922) 189. [2]) N. GANGULI, Philos. Mag. **21** (1936) 355. [3]) I. 75.

bzw. das mittlere Radiusquadrat $\overline{\varrho^2}$, das in den Formeln über die Suszeptibilität vorkommt.

Zur Bildung dieser Mittelwerte verfahren wir in bekannter Weise nach dem Schema[1])

$$f(n) = \frac{\int_a^b f(n)\, W(n)\, dn}{\int_a^b W(n)\, dn},$$

wo $f(n)$ der Mittelwert von $f(n)$ ist, der in dem Intervall $a \leqq n \leqq b$ bestimmt werden soll. In unserem Fall ist $n = \varrho'$, $a = 0$, $b = 1$ und $W(n) = 2\,\pi h \varrho' U(\varrho')$, wo h die Zylinderhöhe ist; die konstanten Faktoren kommen im Zähler- und Nennerintegral vor und fallen daher weg. Im Falle des Wertes ϱ' ist:

$$f(\varrho') = \varrho',$$

im Falle ϱ'^2 ist:

$$f(\varrho') = \varrho'^2.$$

Wir erhalten somit folgende Gleichungen:

$W(\varrho')\,d\varrho' =$ Anzahl der B-Elektronen in der Entfernung zwischen ϱ' und $\varrho' + d\varrho' = 2\,\pi h \varrho' U(\varrho')\,d\varrho'$.

$$\overline{\varrho'} = \overline{(\varrho/r_0)} = \frac{\int_0^1 \varrho'^2 U(\varrho')\, d\varrho'}{\int_0^1 \varrho' U(\varrho')\, d\varrho'} = \frac{F_Z}{F_N} = 0{\cdot}525, \tag{9}$$

$$\sqrt{\overline{\varrho'^2}} = \sqrt{\overline{(\varrho/r_0)^2}} = \sqrt{\frac{\int_0^1 \varrho'^3 U(\varrho')\, d\varrho'}{\int_0^1 \varrho' U(\varrho')\, d\varrho'}} = \sqrt{\frac{F'_Z}{F_N}} = 0{\cdot}547. \tag{10}$$

Tabelle 2.

ϱ'	$U(\varrho') = \frac{R_{01}^2}{2\pi} + \frac{R_{11}^2}{\pi}$	$\varrho' U(\varrho')$	$\varrho'^2 U(\varrho')$	$\varrho'^3 U(\varrho')$
0·0	1·178	0·0	0·0	0·0
0·1	1·278	0·128	0·0128	0·0013
0·2	1·521	0·304	0·0608	0·0122
0·3	1·830	0·549	0·1647	0·0494
0·4	1·992	0·797	0·3188	0·1275
0·5	1·865	0·933	0·4665	0·2333
0·6	1·505	0·903	0·5418	0·3251
0·7	0·982	0·687	0·4809	0·3366
0·8	0·477	0·382	0·3056	0·2445
0·9	0·119	0·107	0·0963	0·0867
1·0	0·0	0·0	0·0	0·0

[1]) E. Madelung, Mathematische Hilfsmittel. 1936. S. 222/23.

Die zur Berechnung von ϱ und $\sqrt{\varrho^2}$ gebrauchten Werte sind in Tabelle 2 angegeben[1]); wir benutzen von beiden Mittelwerten nur den letzteren und nennen ihn im folgenden „Radiusmittel". Die Integrale in den Brüchen der Gleichungen (9) und (10) stellen die Kurvenflächen F_Z, F'_Z, F_N dar, die in beliebigem, aber stets gleichem Maßstab aufgezeichnet und ausplanimetriert werden. Nun ist $\sqrt{\varrho^2} = \sqrt{\varrho'^2} \cdot r_0$. Es fragt sich nun, wie groß r_0 ist. Wir bestimmen r_0 aus den experimentellen Daten und den Randbedingungen.

Vergleicht man die hier angewandte Methode mit der von STONER (Gleichung (3)), so sieht man sofort die Analogie und die Differenz. In beiden Fällen wird die Suszeptibilität bzw. die diamagnetische Anisotropie aus der radialen Dichteverteilung bestimmt, die in einem Falle die HARTREE-Methode, im anderen das Kastenmodell liefert. Aber während im ersten Falle die Integration von Null bis unendlich erfolgt (Gleichung (3)), läuft hier die Integration von 0 bis 1 (Gleichung (10)). Das liegt daran, daß die Funktionen der HARTREE-Methode erst im Unendlichen verschwinden, daß wir es aber beim Kastenmodell mit „künstlichen Randbedingungen" im Sinne von SOMMERFELD[2]) zu tun haben. Um aus der STONERschen Formel (3) das „Radiusmittel" zu erhalten, muß man natürlich analog (10) durch das Integral $\int (dN'/dr)\, dr$ dividieren und dann aus dem erhaltenen Wert die Wurzel ziehen.

III. Die Einzelwerte der Radienmittel der Aromaten.

A. Die einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

a) Benzol.

Zur Ermittlung der Parameter des Zylindermodells des Benzols wurde in der ersten Arbeit dieser Reihe[3]) als Konstante einmal das Ionisationspotential I benutzt, weiter wurde die Zylinderhöhe c so gewählt, daß sie annähernd gleich dem doppelten Wert des von MAGAT[4]) ermittelten Wirkungsradius des Kohlenstoffes $r_C = 1{\cdot}63$ Å wurde. Ferner ergeben sich aus dem Virialsatz und der SCHRÖDINGER-Gleichung die folgenden Beziehungen:

$$2\,W_{011} + W_{111} = 3\,\mathrm{I}, \tag{11}$$

$$W_{l,p,q} = \frac{\hbar^2}{8m}\left(\left(\frac{n_{l,p}}{\pi\, r_0}\right)^2 + \left(\frac{q}{c}\right)^2\right). \tag{12}$$

[1]) Die Werte $R^2_{01}/2\pi + R^2_{11}\,\pi$ ergeben sich aus Mitteilung I. S. 75, Tabelle 1. [2]) Siehe Fußnoten 1 und 2 S. 6. [3]) I. 76 bis 77. [4]) M. MAGAT, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 1.

Hier sind l, p, q die Quantenzahlen, von denen l von Null an, p und q von Eins an die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen, $n_{l,p}$ ist die p-te Nullstelle der l-ten Besselfunktion. Durch die Gleichungen (11) und (12) sind die Energiewerte $W_{l,p,q}$ und der Zylinderradius r_0 bestimmt. Von den Niveaus ist 011 mit zwei, 111 mit vier B-Elektronen antiparallelen Spins besetzt, so daß in diesen die sechs B-Elektronen des Benzols untergebracht sind. Das Niveau 012 ist das der ersten Anregung; die Differenz $W_{012}-W_{111}$ entspricht also dem Wert der Anregungsenergie, wie sie sich z. B. aus der Wellenlänge des Maximums der Absorptionsbande im nahen Ultraviolett ($\lambda \sim 2550$ Å)[1]) ergibt; letzterer Wert beträgt 4·84 eV, während die Rechnung 5·02 in guter Annäherung ergab. Als Zylinderhöhe ergab sich ein Wert von 3·17 Å, während der doppelte Wert des Wirkungsradius von Magat 3·26 Å beträgt. Für die drei untersten Energieniveaus wurden die Werte erhalten: $W_{011}=7{\cdot}66$, $W_{111}=13{\cdot}78$, $W_{012}=18{\cdot}8$ eV; ferner $r_0=2{\cdot}35$ Å.

Als Ionisationspotential wurde der Wert von Boucher[2]) mit 9·6 eV eingesetzt, der nach der Elektronenstoßmethode erhalten wurde; in letzter Zeit ist jedoch das Ionisationspotential des Benzols in sehr viel genauerer Weise von Price und Wood[3]) spektroskopisch bestimmt worden. Die genannten Autoren geben hier die Fehlergrenze auf $\pm 0{\cdot}005$ eV an, während sie von Boucher für seine Messungen erheblich höher bewertet wird[2]). Deshalb wird nun der Wert von Price und Wood benutzt. Dieser liefert zusammen mit dem obigen Wert für das Anregungspotential:

$W_{011}=7{\cdot}27$, $W_{111}=13{\cdot}03$, $W_{012}=17{\cdot}87$ eV, $r_0=2{\cdot}42$, $c=3{\cdot}25$ Å.

Der Wert der Zylinderhöhe c steht mit 3·25 Å in völliger Übereinstimmung mit dem des doppelten Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms von Magat mit $2 \cdot 1{\cdot}63$ Å.

Da eine Berechnung der Energiewerte und der Dichteverteilung in einfacher Weise nur bei Annahme unendlich hoher und steiler Potentialwände möglich ist, benutzen wir hierfür die unkorrigierten Werte, während für die Radienmittel die nach II. 1 ermittelten Korrekturen ($r_0+0{\cdot}4$ Å) angebracht werden.

[1]) V. Henri und P. Steiner, C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 421; vgl. auch Th. Förster, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 304, Tabelle 1. [2]) P. E. Boucher, Physic. Rev. **19** (1922) 189 bis 209. Boucher gibt an: Benzol $9{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1$, Toluol $8{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$ eV. [3]) W. C. Price und R. W. Wood, J. chem. Physics **3** (1935) 439 bis 444.

Wir erhalten somit für Benzol $r_0 = 2{\cdot}42 + 0{\cdot}4 = 2{\cdot}82$ Å und demnach:

$$\text{Benzol } \sqrt{\overline{r_k^2}} = 2{\cdot}82 \cdot 0{\cdot}547 = 1{\cdot}54 \text{ Å}. \qquad (13)$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 1·56 Å, den LONSDALE[1]) unter Zugrundelegung der Messungen von CABRERA und FAHLENBRACH[2]) über die mittlere Suszeptibilität von Benzol angibt; der zweite in der Literatur mitgeteilte Wert von 1·46 Å[1]) wurde auf Grund der Daten von KRISHNAN und anderen in indirekter Weise ermittelt[1]).

Wir benutzen im folgenden den Wert der Gleichung (13) für Benzol und verallgemeinern (10) zu

$$\sqrt{\overline{r_k^2}} = \sqrt{F/\pi} \cdot f = r_0 \cdot f \text{ Å}; \quad f = 0{\cdot}547 \text{ (Gleichung (10))}. \qquad (14)$$

b) Die Alkyl- und Arylsubstitutionsprodukte des Benzols.

Wir bezeichnen in üblicher Weise die diamagnetischen Suszeptibilitäten der aromatischen Moleküle, z. B. des Naphthalins oder *o*-Xylols, in Richtung der großen Molekülachse in der Molekülebene mit K_1, senkrecht hierzu in der Molekülebene mit K_2, in Richtung senkrecht zur Molekülebene mit K_3. Im Falle zylindersymmetrischer Moleküle wie Benzol ist $K_1 = K_2$, in den meisten anderen Fällen sind die Werte verschieden, aber die Differenzen nicht groß. Von den drei Suszeptibilitäten hat bei den Aromaten K_3 numerisch stets den größten Wert; die Differenz $K_3 - K_1$ bzw. $K_3 - K_2$ mißt die diamagnetische Anisotropie und damit auch das Radiusmittel in diesen Richtungen.

In der zweiten Mitteilung dieser Reihe[3]) war die Auffassung entwickelt worden, daß der Inhalt des Benzolzylinders bei der Substitution unter Erhaltung der Zylinderhöhe verkleinert wird; die Größe dieser Verkleinerung ist durch die Raumerfüllung des Substituenten und seinen Abstand vom aromatischen Kohlenstoffatom bedingt: der Zylinder wird an der Stelle, an der der Substituent eintritt, in radialer Richtung eingedrückt. Die dadurch bedingte Verkleinerung des Volumens macht sich in einer Erhöhung der Elektronendichte und damit der mittleren Nullpunktsenergie der *B*-Elektronen und in einer Verkleinerung der Anregungsenergie, also einer Rotverschiebung, geltend[3]).

[1]) K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 149 bis 161.
[2]) B. CABRERA und H. FAHLENBRACH, Z. Physik **89** (1934) 682. [3]) II. 94 bis 95.

Auch an anderer Stelle wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Rotverschiebung infolge von Kompression eine ganz allgemeine Erscheinung ist[1]). Sie wird z. B. beim Zusammentritt mehrerer Moleküle zu einem größeren Komplex durch die zwischenmolekularen Kräfte geleistet. Hierhin gehört die Rotverschiebung, die SCHEIBE bei der Konzentrationssteigerung von Carbocyaninfarbstoffen beobachtet hat[2]) und die mit einer Vergrößerung des Molekulargewichtes verknüpft ist. Einer Verschiebung des Absorptionsmaximums um 2700 cm^{-1} (Pinacyanolchlorid) entspricht eine Arbeit von 7·65 kcal, ein Wert, der noch durchaus im Bereich der zwischenmolekularen Energien liegt.

Ein weiteres Beispiel stammt von WARBURG[3]): „Wenn das Alloxazin an Eiweiß gebunden wird, so wandert das Absorptionsspektrum der Wirkungsgruppe um 20 mμ nach Rot, was bedeutet, daß die Aktivierungsenergie des Alloxazins durch die Bindung an Eiweiß kleiner, die Reaktionsfähigkeit des Farbstoffes größer wird."

Auf die Beeinflussung des Diamagnetismus durch Komplexbildung haben endlich CABRERA und FAHLENBRACH hingewiesen[4]).

Es wurde schon früher kurz ausgeführt, daß das Kastenmodell die hier auftretenden Erscheinungen qualitativ und quantitativ richtig beschreibt[5]). Das soll hier an einer Reihe von Beispielen eingehend gezeigt werden.

Als Maß für die mittlere Verkleinerung des Zylinderradius des Benzols bei der Substitution wurde die Rotverschiebung der Bandenkante im nahen Ultraviolett benutzt, die bei allen hierher gehörigen Verbindungen durch einen scharfen und steilen Abfall gekennzeichnet ist. Dagegen ist das Maximum dieser Bande deshalb nicht mit Sicherheit zu bestimmen, weil diese Bande nicht einheitlich ist, sondern aus einer Reihe von Teilbanden zusammengesetzt ist. So überlagern sich z. B. beim Naphthalin, wie HENRI und STEINER festgestellt haben, 17 Einzelbanden[6]).

Wir haben bereits gezeigt, daß die Wahl der Bandenkante als Maß für die Rotverschiebung zu durchaus brauchbaren Ergebnissen führt[7]). Die Verschiebung dieser Kante nach dem roten Ende des

[1]) O. SCHMIDT, Naturwiss. **26** (1938) 444 bis 445. [2]) G. SCHEIBE, Kolloid-Z. **82** (1938) 1. Naturwiss. **25** (1937) 474, 795; **26** (1938) 412. [3]) O. WARBURG in Ergebnisse der Enzymforschung, Bd. VII. 1938. S. 224. [4]) CABRERA und FAHLENBRACH, loc. cit., S. 694. [5]) II. 94ff. [6]) V. HENRI und P. STEINER, C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 422. [7]) II. 95.

Spektrums wächst systematisch mit der Zahl der Substituenten und ist bei den Einzelsubstituenten um so größer, je größer deren Raumerfüllung ist. Das Toluol z. B. mit einer Methylgruppe als Substituenten weist mit einer Bandenkante von 273 mμ für log $\varepsilon = 1{\cdot}5$ in Lösung eine erheblich kleinere Rotverschiebung gegenüber Benzol (264 mμ) auf als das Hexamethylbenzol mit seinen sechs Methylgruppen (286 mμ) oder das Hexaäthylbenzol mit 290 mμ. Das Diphenyl zeigt mit einer Bandenkante von 300 mμ die stärkste Rotverschiebung unter den einfachen Substitutionsprodukten des Benzols; sie ist offenbar auf die gegenseitige Eindrückung der Zylinderräume der beiden Phenylgruppen zurückzuführen[1]). Es ist anzunehmen, daß der Effekt bei dem Ter- und Quaterphenyl noch größer sein wird.

Wir geben zunächst in Tabelle 3 eine gegenüber der früheren etwas abgeänderte Berechnung der Rotverschiebung bei Verkleinerung des Zylinderradius, sowie in Tabelle 4 eine Zusammenstellung der Bandenkantenwerte in mμ für log $\varepsilon = 1{\cdot}5$ in Lösung nach eigenen[2]) und fremden[3]) Messungen mit Angaben der Differenzen der Wellenlängen $\Delta\lambda$ und der Radien Δr nach Tabelle 3. Beide Tabellen sind aufeinander abgestimmt, d. h. es ist für den Benzolzylinder derjenige Radius gewählt, der der Bandenkante 264 mμ entspricht; das ist 2·38 Å; er ist um 0·04 Å kleiner als der in III A a mit Hilfe des Modells berechnete.

Die Tabelle 3 zeigt, daß man einer Rotverschiebung nach dem Modell eine mittlere Verkleinerung des Zylinderradius zuzuordnen

Tabelle 3.

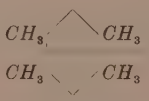
r_0 in Å	B-Elektr./Å^2	Energieniveaus in Volt			$\Delta W_{012-111}$	λ in mμ	$\Delta\lambda$
		W_{011}	W_{111}	W_{012}			
2·38	0·337	7·39	13·34	17·99	4·65	264·0	
							6·6
2·36	0·343	7·46	13·50	18·06	4·56	270·6	
							13·3
2·34	0·349	7·53	13·67	18·12	4·45	277·3	
							20·3
2·32	0·355	7·60	13·86	18·19	4·34	284·3	
							27·7
2·30	0·361	7·67	14·03	18·26	4·23	291·7	
							35·5
2·28	0·367	7·74	14·21	18·34	4·12	299·5	
							43·7
2·26	0·374	7·81	14·40	18·41	4·01	307·7	
							53·0
2·24	0·381	7·89	14·60	18·49	3·89	317·0	
							63·3
2·22	0·388	7·97	14·80	18·57	3·77	327·3	
							74·9
2·20	0·395	8·05	15·01	18·65	3·64	338·9	
							87·3
2·18	0·402	8·13	15·22	18·73	3·51	351·3	
							101·0
2·16	0·409	8·22	15·43	18·82	3·38	365·0	

[1]) II. 96, Fig. 2. [2]) Die Veröffentlichung erfolgt demnächst. [3]) Vgl. Landolt-Börnstein.

Tabelle 4. Rotverschiebung der Bandenkante.

Name	Kante in mμ	$\Delta\lambda$	Δr(Å)
Benzol	264·0		
Toluol	273·0	9·0	0·027
n-Hexylbenzol	274·5	10·5	0·037
o-Xylol	279·5	15·5	0·046
m-Xylol	279·8	15·8	0·047
p-Xylol	280·0	16·0	0·047
Tetra-*i*-propylbenzol 1, 2, 4, 5	283·0	19·0	0·056
Hexamethylbenzol	286·0	22·0	0·065
Hexaäthylbenzol	290·0	26·0	0·076
Diphenyl	300·0	36·0	0·101
Naphthalin	316·0	52·0	0·156
Anthracen	387·0	123·0	0·17

hat; der Grund dieser Rotverschiebung ist darin zu suchen, daß die Differenz der Energieniveaus $W_{012} - W_{111}$ mit abnehmendem Volumen, also steigender Dichte gemäß Tabelle 3 abnimmt[1]). Die Tabelle 4 zeigt, daß die tatsächliche Rotverschiebung den zu erwartenden Verlauf nimmt. Somit kann man unter Zugrundelegung der spektroskopisch ermittelten Rotverschiebung und der sie bedingenden mittleren Verkleinerung des Zylinderradius die diamagnetische Anisotropie der Substitutionsprodukte des Benzols berechnen. Wir zeigen dies an einer Reihe einfacher Benzolkohlenwasserstoffe.

1. **Durol**  $\rightarrow K_1$.

Für Durol liegt zunächst eine eingehende diamagnetische Untersuchung von KRISHNAN und BANERJEE[2]) vor. Die diamagnetische Anisotropie wurde in erster Näherung unter der Annahme berechnet, daß die Suszeptibilitäten K_1 und K_2 gleich sind, wobei die Richtung von K_1 entsprechend der Abbildung, also in Richtung der Substituenten, die von K_2 senkrecht hierzu, also in Richtung der Diagonale 1 bis 4 zu nehmen ist, in der sich keine Substituenten befinden. Es wurde gefunden:

$$K_1 = K_2 = -81; \quad K_3 = -140{\cdot}7; \quad \Delta K_M = -59{\cdot}7$$

[1]) II. 94. [2]) K. S. KRISHNAN und S. BANERJEE, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **234** (1935) 283ff. Es ist darauf zu achten, daß in dieser Arbeit die Bezeichnung von K_1 und K_2 eine andere ist wie in der von LONSDALE und KRISHNAN, die hier übernommen wurde; vgl. die folgende Fußnote.

alles in Einheiten 10^{-6}. Eine genauere Untersuchung ergab jedoch, daß K_1 und K_2 verschieden sind; es wurden als Endwerte erhalten:

$$K_1 = -85{\cdot}6;\ K_2 = -77{\cdot}3;\ K_3 = -140{\cdot}7.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\text{I. } K_3 - K_1 = -55{\cdot}1, \qquad \text{II. } K_3 - K_2 = -63{\cdot}4,$$

die Werte der zugehörigen Radienmittel sind demnach

$$\sqrt{\overline{r_{\text{I}}^2}} = 1{\cdot}47\ \text{Å}; \quad \sqrt{\overline{r_{\text{II}}^2}} = 1{\cdot}58\ \text{Å}.$$

Später wurden die Werte von Lonsdale und Krishnan erneut bestimmt und erhalten[1]):

$$\text{I. } K_3 - K_1 = -61{\cdot}5, \qquad \text{II. } K_3 - K_2 = -66{\cdot}7.$$

Dies liefert die Radienmittel:

für I. 1·55 Å; für II. 1·62 Å.

Beide Meßreihen liefern also das übereinstimmende Resultat, daß das Radiusmittel in der Richtung größer ist, in der keine Substituenten vorhanden sind. Der den B-Elektronen zur Verfügung stehende Raum ist in Richtung der Substituenten verkleinert, er bildet einen elliptischen Zylinder, dessen große Achse in Richtung der Diagonale 1 bis 4 liegt.

Welche Werte liefert nun das Kastenmodell? Das Durol kann in Richtung K_2 in erster Annäherung als Benzol betrachtet werden, für das in III A a als Radiusmittel 1·54 Å errechnet wurde. In Richtung K_1 können wir es weiter in erster Annäherung als Hexamethylbenzol betrachten, für das die Tabelle 3 eine Radiusdifferenz von 0·07 Å gegenüber Benzol liefert. Wir erhalten also für Hexamethylbenzol als Wert von r_0 unter Benutzung der in II A a gegebenen Korrektur für die endliche Höhe des Potentialwalles: $2{\cdot}38 + 0{\cdot}02$[2]) $- 0{\cdot}07 + 0{\cdot}4 = 2{\cdot}73$ Å und demnach als Radiusmittel für Hexamethylbenzol: 1·50 Å, während Lonsdale[3]) 1·56 Å angibt. Es ergeben sich somit für Durol in erster Näherung die Radienmittel in Richtung K_1 und K_2 gemäß folgender Zusammenstellung, die auch die experimentellen Werte von Krishnan und Banerjee (K. u. B.) und Lonsdale und Krishnan (L. u. K.) enthält:

---

[1]) K. Lonsdale und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **156** (1936) 609. [2]) Statt 0·04 wegen der Wahl eines etwas anderen Nullpunktes; vgl. die Ausführungen unter III A b. [3]) Lonsdale, loc. cit.

Radienmittel in Richtung:	Experimentell K. u. B.	Experimentell L. u. K.	Kastenmodell
K_1	1·47	1·55	1·50
K_2	1·58	1·62	1·54

Gesamtmittel nach dem Kastenmodell für Durol = 1·52 Å.

Die Übereinstimmung ist befriedigend, der Sinn der Änderung ist in allen Fällen der gleiche; die experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich, daß der Zylinderkasten an den besetzten Stellen unter Verkleinerung des Radius eingedrückt wird, während an den unbesetzten dafür eine Vergrößerung des Radius gegenüber Benzol erfolgt; die Gesamtdichteerhöhung ist also etwas kleiner als man zunächst erwarten sollte.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Deutung der hier vorliegenden Verhältnisse durch KRISHNAN und BANERJEE eine andere ist[1]). Diese Autoren benutzen als Ausgangspunkt ihrer Überlegungen den niedrigeren Wert für die diamagnetische Anisotropie des Benzols mit $-53{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$, der einem Radiusmittel von 1·46 Å entspricht; vgl. Tabelle 6. Sie erhalten daher für das Hexamethylbenzol ein Anwachsen der Anisotropie, während in Wirklichkeit eine Abnahme vorliegt; sie führen infolgedessen das Anwachsen auf den Einfluß der Substituenten zurück, während die Verhältnisse offenbar anders liegen. Den eindeutigen Beweis für die Richtigkeit der hier vertretenen Auffassung liefern die Werte bei den im folgenden zu besprechenden Diphenylderivaten, bei denen wegen des größeren Einflusses der Phenylgruppen als Substituenten die Differenzen der Radienmittel gegenüber Benzol größer sind.

2. Diphenyl $\rightarrow K_1$.

Im Diphenyl bilden die beiden Phenylgruppen abgeschlossene Systeme von sechs B-Elektronen; beide Benzolkerne sind chemisch gleichwertig; jeder von beiden ist als der Substituent des anderen aufzufassen und besitzt Benzolcharakter; allein aus diesen rein chemischen Überlegungen heraus werden wir erwarten, das keine Molekülbahn vorhanden ist, die beide Benzolkerne umfaßt. Wir werden sehen, daß diese Überlegungen durch das diamagnetische Verhalten bestätigt werden.

[1]) KRISHNAN und BANERJEE, loc. cit., S. 283ff.

Über Diphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl liegen Messungen von KRISHNAN und BANERJEE[1]) vor. Wir beginnen mit Diphenyl; indem die genannten Autoren wieder in erster Näherung $K_1 = K_2$ setzten, erhielten sie:

$$K_1 = K_2 = -67; \quad K_3 = -175; \quad \Delta K_M = -108,$$

alles in Einheiten von 10^{-6}. Hieraus:

$$\sqrt{\overline{r_k^2}} = 1{\cdot}46 \text{ Å}.$$

Dieser Wert ist ein Mittelwert; er gilt unter der Voraussetzung $K_1 = K_2$; er ist kleiner als der Wert im Benzol; es muß also der Wert der Anisotropie in Richtung K_1 noch erheblich niedriger ausfallen, wenn wir die Resultate beim Durol berücksichtigen.

Aus der Rotverschiebung der Bandenkante ergibt sich beim Diphenyl eine mittlere Radiusverkleinerung von 0·101 Å; die Eindrückung in Richtung von K_1 wird also noch größer sein; wir schätzen sie auf 0·25 Å[2]). Somit ergibt sich als Wert des Zylinderradius r_0 analog zu den Ausführungen in (1)

$$r_0 = 2{\cdot}38 + 0{\cdot}02 - 0{\cdot}25 + 0{\cdot}4 = 2{\cdot}55;$$

$$\sqrt{\overline{r_I^2}} = 1{\cdot}39 \text{ Å}; \quad \sqrt{\overline{r_{II}^2}} = 1{\cdot}54 \text{ Å}.$$

Mittelwert für Diphenyl = 1·47 Å.

Hieraus ergibt sich für die Suszeptibilitäten K_1 und K_2 unter Festhaltung des Wertes von K_3

$$K_1 = -76; \quad K_2 = -54; \quad K_3 = -175.$$

Der Mittelwert von K_1 und K_2 ist hiernach -65, während KRISHNAN und BANERJEE -67 und LONSDALE neuerdings[3]) $-63{\cdot}4$ errechnet, alles in Einheiten 10^{-6}; LONSDALE gibt weiter folgende Werte an: $\Delta K_M = -118{\cdot}6$, woraus sich das Radiusmittel 1·53 Å errechnet (vgl. Tabelle 6); doch sind diese Werte nach LONSDALE nicht als vollkommen genau zu betrachten. Für Terphenyl (*p*-Phenyldiphenyl) und Quaterphenyl (*pp'*-Biphenyldiphenyl) geben KRISHNAN und BANERJEE die Anisotropiewerte ΔK_M an: $162 \cdot 10^{-6}$ und $216 \cdot 10^{-6}$. Hieraus ergeben sich die Radienmittel: 1·46 Å für beide Substanzen, während LONSDALE 1·52 und 1·57 als gesicherte Werte angibt.

[1]) KRISHNAN und BANERJEE, loc. cit., S. 287ff. [2]) Da zwei zueinander senkrechte Richtungen in Frage kommen, ist der Wert von 0·101 zu verdoppeln; die dann noch vorhandene kleine Differenz rührt daher, daß der Mittelwert von K_1 und K_2 angenähert gleich dem von KRISHNAN und BANERJEE gegebenen von -67 sein muß. [3]) K. LONSDALE, loc. cit., S. 154.

Wie man auch im einzelnen diese Mittelwerte auf K_1 und K_2 aufteilen mag, eines folgt aus den experimentellen Ergebnissen beim Diphenyl und seinen Homologen in Übereinstimmung mit den obigen rein chemischen Überlegungen: Die Radienmittel liegen so nahe an dem von Benzol, daß praktisch keine Molekülbahnen vorhanden sein können, die über einen Benzolkern hinausgehen. In Richtung der durch eine einfache Kohlenstoffbindung verknüpften Benzolkerne findet also kein merklicher Elektronenaustausch statt. Dies Resultat ist bemerkenswert. Die Kohlenstoffbindung zwischen den beiden Phenylkernen im Diphenyl stellt den kürzesten Weg zum Elektronenübergang dar; daß er nicht beschritten wird, liegt in erster Linie daran, daß das Diphenyl aus zwei abgeschlossenen Sechsergruppen besteht; vielleicht spielt auch der Umstand eine Rolle, daß hier die drei hintereinander in einer Richtung liegenden Elektronenhaufen: die beiden um die zwei Kohlenstoffkerne und die zwischen ihnen liegende Anhäufung von A-Elektronen[1]) eine praktisch unübersteigliche Schwelle bilden.

Die Valenzbindung der beiden Benzolkerne im Diphenyl stellt eine Zweielektronenbindung dar gegenüber den Dreielektronenbindungen[2]) der aromatischen Ringe. Eine Differenz war also von vornherein zu erwarten. Es ist aber sehr bemerkenswert, daß kondensierte Aromaten, wie Pyren, die als Diphenylderivate aufgefaßt werden können, in chemischer Beziehung sich auch als solche verhalten. So haben Vollmann und seine Mitarbeiter gezeigt, daß die Substitutionsverhältnisse beim Pyren am einfachsten verständlich sind, wenn man das Pyren als Diphenylderivat betrachtet[3]). Es spricht manches dafür, daß auch hier in Richtung der Diphenylbindung kein Elektronenübergang stattfindet, daß dieser vielmehr an dieser Bindung vorbei durch die angesetzten Kerne erfolgt.

B. Die kondensierten Aromaten.

In den kondensierten Aromaten steigen die Radienmittel im allgemeinen vom Naphthalin an mit wachsender Kernzahl (Tabelle 6), um im Endglied der Reihe, dem Graphit, den hohen Wert von 7·8 Å zu erreichen; die experimentell ermittelten Werte für die Radienmittel sind bei den niederen Gliedern der Reihe bis zum Pyren $C_{16}H_{10}$

[1]) P. P. Ewald und H. Hönl, Ann. Physik (5) **25** (1936) 301. [2]) F. London, loc. cit. [3]) H. Vollmann, H. Becker und M. Corell, Liebigs Ann. Chem. **531** (1937) 1.

nur um etwa 0·3 Å größer als der entsprechende Wert im Benzol. Zwischen diesen Werten und dem von Graphit liegen die Werte der von Pauling[1]) berechneten Kohlenwasserstoffe mit annähernd kreisförmiger Begrenzungslinie $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ mit den Radienmitteln 2·37, 3·48, 4·49 Å. Überraschend groß ist der Unterschied zwischen den annähernd ringförmigen und den gewinkelten Kohlenwasserstoffen[2]), wobei den ersteren das größere Radiusmittel zukommt. Die einfachste Deutung dieser Erscheinung ist offenbar die, daß die *B*-Elektronen unter dem Einfluß des Magnetfeldes Kreisbahnen beschreiben, deren Durchmesser in einem gewinkelten Kasten naturgemäß kleiner ist als in einem kreisförmigen vom gleichen Querschnitt.

Um nun bei den kondensierten Aromaten zu quantitativen Ergebnissen zu kommen, verfahren wir genau in der gleichen Weise, wie dies bei der Charakterisierung der Krebskohlenwasserstoffe geschehen ist[3]): Wir unterteilen unter Berücksichtigung der chemischen Erfahrungen den Kastenraum des kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffes in Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen, von denen die beiden letzteren Benzol- und Naphthalinkernen entsprechen.

Von den *B*-Elektronen dieser Gruppen sind die der Zweiergruppen besonders leicht beweglich; sie bilden daher die Angriffspunkte bei chemischen Reaktionen; dies ist ein wichtiger Hinweis auf die Art der Aufteilung. Wir wollen dies zunächst am Beispiel des Anthracens zeigen.

Im Anthracen nimmt der Mittelkern eine Sonderstellung ein; chemische Reaktionen, wie z. B. Oxydationen, finden bevorzugt oder ausschließlich an den Mesokohlenstoffatomen statt. Die bisher verwandte Aufteilung der *B*-Elektronen in zwei Sechsergruppen, die den beiden äußeren Benzolkernen angehören und daher ziemlich reaktionsträge sind, und die Zweiergruppe an den beiden Mesokohlenstoffatomen scheint daher besonders einleuchtend. Wie bereits früher gezeigt wurde[4]), ist die Elektronendichte dieser Zweiergruppe höher als die im Benzol; man wird also analog den Ausführungen im Abschnitt III A b ein kleineres Anregungspotential erwarten, was den chemischen Erfahrungen entspricht.

[1]) L. Pauling, J. chem. Physics **4** (1936) 673ff. Diese Kohlenwasserstoffe sind bisher nicht dargestellt worden. [2]) Vgl. auch L. Pauling, J. chem. Physics **4** (1936) 677. [3]) II. 96. [4]) II. 97.

Die beiden Kohlenstoffatome der Zweiergruppe sind im Anthracen 2·84 Å voneinander entfernt, während im Phenanthren der Abstand nur die Hälfte beträgt; im letzteren Fall wird die Kopplung zwischen diesen beiden *B*-Elektronen erheblich größer sein als im ersteren. Daß aber im Anthracen der Londonsche Ansatz (Abschnitt I): $\eta_{k,l}=0$, wenn k nicht ein Nachbar von l ist, nicht zutrifft, beweist das Verhalten. Das Anthracen ist kein Diradikal; sein optisches Verhalten ist noch annähernd normal: die Rotverschiebung ist zwar gegenüber Naphthalin gesteigert (Tabelle 4), aber doch noch lange nicht so stark, wie man für ein Diradikal erwarten sollte.

Ein weiteres Beispiel haben wir bereits beim Diphenyl gegeben (Abschnitt III A b 2): das Pyren (III B 4) ist hiernach aus chemischen Gründen als Diphenylderivat aufzufassen. Der Kasten des Pyrens setzt sich daher zusammen aus zwei Benzolzylindern, denen zwei Zweiergruppen in *o*-Stellungen angeheftet sind; während die *B*-Elektronen der Sechsergruppen im wesentlichen auf die beiden Benzolkerne beschränkt sind und die zugehörigen Radienmittel sich aus denen des Diphenyls unter Berücksichtigung der durch die Substitution nach Tabelle 4 zu ermittelnden Verkleinerung ergeben, beschreiben die beweglichen vier Elektronen der beiden Zweiergruppen Bahnen, die das ganze Molekül bestreichen. Ihr Radiusmittel ergibt sich daher analog (14) zu

$$\sqrt{\overline{r_k^2}}=\sqrt{F/\pi}\cdot f', \quad f'=0{\cdot}75, \tag{14a}$$

wo f' empirisch zu 0·75 bestimmt wurde. Die Größe von f' mit 0·75 gegenüber f der Gleichung (14) mit 0·547 weist darauf hin, daß die Bahnen der *B*-Elektronen der Zweiergruppen in der Hauptsache an der Peripherie[1]) des Molekülkastens gelegen sind, wie man dies ja auch bei der Abgeschlossenheit der Benzolzylinder erwarten sollte.

Die durch die chemische Erfahrung nahegelegte Aufteilung des Pyrens in zwei Sechser- und zwei Zweiergruppen ist nach dem „Aufteilungsprinzip" die einzig mögliche. Würde man z. B. im Pyren eine Zehnergruppe (Naphthalinrest) annehmen, so würden sich die restlichen sechs *B*-Eelektronen auf zwei Dreiergruppen verteilen, die schon wegen ihrer Unpaarigkeit keine stabilen Systeme bilden können.

Weitere Einzelheiten werden im folgenden bei der Besprechung der betreffenden Verbindungen gegeben.

[1]) Hier tritt die Analogie der *B*-Elektronen der Zweiergruppen mit den Supraleitungselektronen, wie sie London und andere definieren, deutlich hervor (Abschnitt IV).

Wie bereits früher ausgeführt wurde[1]), stellt der Naphthalinkasten im Grundriß eine aus zwei Kreisabschnitten aufgebaute Figur dar, die einer Lemniskate ähnelt; ihre Flächengröße unter Berücksichtigung der Endlichkeit des Wandpotentials ergibt sich aus Tabelle 1 zu 38·35 Å^2. Wenn wir über die Lemniskate zur Ellipse mitteln, erhalten wir als Kastenmodell des Naphthalins den elliptischen Zylinder, dessen Wellenfunktionen MATHIEU-Funktionen[2]) darstellen, die zwar vielfach bearbeitet wurden[3]), aber numerisch nur unvollständig ausgewertet und nur unvollständig tabelliert sind[4]). Es wurde daher der elliptische Zylinder durch ein rechteckiges Parallelipipedon von gleicher Grundfläche und Höhe und annähernd dem gleichen Achsenverhältnis der Grundfläche ersetzt. Diese Näherung ist brauchbar, da der Einfluß der Form auf die Wellenfunktionen bei ähnlichen linearen Dimensionen des Kastens nicht groß ist[5]).

Von wesentlichem Einfluß auf die Dichteverteilung und das Energiespektrum der B-Elektronen ist jedoch die eingebaute Potentialschwelle, die durch die Bindung zwischen den Mesokohlenstoffatomen 9 und 10 und die hierdurch hervorgerufene Lokalisierung von A-Elektronen zwischen diesen Kohlenstoffatomen gebildet wird. Durch diese Schwelle wird der Kastenraum in zwei Teile geteilt; es wurde in erster Näherung angenommen, daß sich die Schwelle quer durch den ganzen Kasten erstreckt, was durch die Einschnürung in der Mitte des Moleküls, den lemniskatenartigen Bau, gerechtfertigt wird. Wie aus den Angaben über den Verlauf der Dichtefunktionen[6]) hervorgeht, ist in Richtung der großen Achse die Dichte in der Mitte der beiden Kastenhälften beträchtlich, an der Schwelle aber klein, während ihr Verlauf senkrecht zur großen Achse annähernd dem im Benzol entspricht. Was das Energiespektrum angeht, so verringert die Potential-

[1]) II. 105ff. [2]) E. MATHIEU. J. Math. pure appl. (2) **13** (1868) 137 bis 203. [3]) S. GOLDSTEIN, Trans. Cambridge Philos. Soc. **23** (1923) 303. M. J. O. STRUTT, Ann. Physik (4) **84** (1927) 485. Vgl. auch ELLA GOLDMANN, Diss., Breslau 1918. [4]) Kürzere Angaben in JAHNKE-EMDE, Funktionentafeln. 3. Aufl. 1938. S. 283. WHITTAKER und WATSON, Modern Analysis. 1920. S. 404 bis 428. M. J. O. STRUTT, Lamésche, MATHIEUsche und verwandte Funktionen. 1932. [5]) F. POCKELS, Partielle Differentialgleichung. 1891. S. 167. Vgl. COURANT HILBERT, Methoden der mathematischen Physik I. 2. Aufl. S. 339. [6]) II. S. 108 bis 109, Fig. 8 und 9.

schwelle die Zahl der bei einem schwellenlosen Kasten erhaltenen Niveaus bedeutend, da nur solche ψ-Funktionen in Wandhöhe möglich sind, die dort einen Knoten haben. Da nun die Potentialwand in der Mitte des Kastens liegt, bleiben nur diejenigen Eigenfunktionen und Eigenwerte unverändert, die eine gerade erste Quantenzahl besitzen, weil nur diese in der Mitte einen Knoten haben; dagegen werden die Zustände mit ungerader erster Quantenzahl geändert, da die zugehörigen Eigenfunktionen in der Kastenmitte ein Maximum besitzen, das durch die Potentialwand eingedrückt wird; da diese endlich hoch ist, wird sie nur die unteren Eigenwerte stärker stören, während sich die energetisch höheren Eigenfunktionen fast ungestört über den Wall hinweg fortsetzen. Von den zehn B-Elektronen des Naphthalins, die auf die Niveaus 111, 211, 121, 221 und 311 entfallen, werden daher die vier, die zu den Niveaus 211 und 221 gehören, überhaupt nicht, die beiden zu 311 gehörigen nur sehr wenig gestört; wir werden erwarten, daß sie bei Einschaltung des Magnetfeldes geschlossene Bahnen beschreiben, die sich in Richtung der großen Achse über das ganze Molekül hin erstrecken; für die durch die Potentialschwelle stark gestörten restlichen vier Elektronen werden wir Bahnen erhalten, die sich auf jeden der beiden Kerne beschränken. Das Radiusmittel setzt sich also wie folgt zusammen:

1. In Richtung der großen Achse, also in Richtung K_1

a) für die sechs B-Elektronen, deren Eigenfunktionen praktisch ungestört sind, ergibt sich das Radiusmittel wie beim Benzol aus dem Flächeninhalt F des Kastenquerschnitts (38·35 Å²) gemäß

$$\sqrt{\overline{r_k^2}} = \sqrt{F/\pi} \cdot 0{\cdot}547 = 1{\cdot}91 \text{ Å}.$$

b) für die restlichen vier B-Elektronen ergibt sich das Radiusmittel unter Berücksichtigung der Rotverschiebung analog wie beim Durol zu 1·38 Å; hier ist jeder der beiden Kerne des Naphthalins als Benzol aufgefaßt, das durch die C_4H_4-Gruppe substituiert ist. Somit:

Mittel in Richtung $K_1 = 1{\cdot}70$ Å.

2. In Richtung senkrecht zur großen Achse, also in Richtung K_2, entsprechend dem analogen Wert beim Durol, also 1·54 Å.

Mittel in Richtung $K_2 = 1{\cdot}54$ Å.

Gesamtmittel für Naphthalin $= 1{\cdot}62$ Å.

Lonsdale gibt an (vgl Tabelle 6) 1·64 Å.

Für die folgenden kondensierten Aromaten, deren Suszeptibilitäten gemessen sind, gilt das im Abschnitt III B Gesagte: die Gesamtmittel der Radien aller dieser Verbindungen lassen sich nach dem „Aufteilungsprinzip" in ganz einfacher Weise berechnen. Wir werden uns daher auf die Angabe der nötigsten Daten beschränken. Die *B*-Elektronen der Zweierschalen, die im wesentlichen an der Peripherie sich bewegen, nennen wir „Außenelektronen".

2. Anthracen $C_{14}H_{10}$[1]).

Die beiden äußeren Benzolzylinder berühren sich, drücken sich aber gegenseitig kaum ein. Also:

Zwei *o*-disubstituierte Benzolkerne, zwei „Außenelektronen". Xylolwert für das Radiusmittel: 1·50 Å[2]), $F = 53{\cdot}0$ Å, $\downarrow F/\pi \cdot x$ $0{\cdot}75 = 3{\cdot}08$ Å. Somit Gesamtradiusmittel: $\frac{12 \cdot 1{\cdot}50 + 2 \cdot 3{\cdot}08}{14}$.

Gesamtmittel für Anthracen = 1·73 Å.

Lonsdale gibt an . . . . . 1·75 Å.

3. Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

Man sieht sofort am Modell des Phenanthrens, daß das Radiusmittel kleiner sein muß als beim Anthracen. Denn der Abstand der Mittelpunkte der beiden äußeren Benzolkerne ist um 0·6 Å kleiner als im Anthracen, so daß sie sich gegenseitig erheblich eindrücken: Phenanthren ist ein *o*-disubstituiertes Diphenyl, dessen Radiusmittel kleiner ist als das vom *o*-Xylol und nach Tabelle 3[3]) 1·44 Å beträgt Also:

Ein *o*-disubstituiertes Diphenyl, zwei „Außenelektronen". Diphenylwert für das Radiusmittel 1·44 Å; $F = 52{\cdot}7$; $\downarrow F/\pi \cdot 0{\cdot}75$ $= 3{\cdot}07$ Å.

Gesamtmittel für Phenanthren = 1·67 Å.

Lonsdale gibt an . . . . . 1·67 Å.

Pauling findet nach seiner Methode den gleichen Wert für Phenanthren und Anthracen, was mit dem experimentellen Ergebnis nicht übereinstimmt.

[1]) Wir machen von der Rotverschiebung der Ultraviolettbande des Anthracens keinen Gebrauch, da die in ihr enthaltenen Einflüsse bereits bei den einzelnen Radienmitteln berücksichtigt sind. [2]) r_0 nach III A a $= 2{\cdot}38 + 0{\cdot}02 + 0{\cdot}4 - 0{\cdot}05$ $= 2{\cdot}75$; $2{\cdot}75 \cdot 0{\cdot}547 = 1{\cdot}50$ Å. [3]) Es wurde hierbei angenommen, daß die Verkleinerung des Radiusmittels von Diphenyl dieselbe ist wie beim Übergang von Benzol in *o*-Xylol.

4. Pyren $C_{16}H_{10}$.

Vgl. die Ausführungen unter III B. Also:

Ein tetra-*o*-substituiertes Diphenyl, vier „Außenelektronen".

Diphenylwert für Radiusmittel[1]) 1·43 Å; $F = 56{\cdot}6$ Å^2; $\sqrt{F/\pi} \cdot 0{\cdot}75 = 3{\cdot}16$ Å.

Gesamtmittel für Pyren = 1·87 Å.

Lonsdale gibt an . . . 1·86 Å.

5. Chrysen $C_{18}H_{12}$.

Ein *o*-disubstituiertes Phenylnaphthalin, zwei „Außenelektronen". Phenylnaphthalinwert für Radiusmittel[1]) 1·53 Å; $F = 65{\cdot}8$ Å^2; $\sqrt{F/\pi} \cdot 0{\cdot}75 = 3{\cdot}43$ Å.

Gesamtmittel für Chrysen = 1·74 Å.

Lonsdale gibt an . . . . 1·72 Å.

5a. Octohydrochrysen $C_{18}H_{20}$.

Dieser Körper ist nichts weiter als ein tetrasubstituiertes Naphthalin. Sein Radiusmittel muß also kleiner sein als das des Naphthalins, schätzungsweise um etwa 0·03 Å.

Radiusmittel für Octohydrochrysen = 1·57 Å.

Lonsdale gibt an . . . . . 1·61 Å.

6. Anguläres 1·2, 5·6-Dibenzanthracen $C_{22}H_{14}$.

Dieser wichtige Krebskohlenwasserstoff wurde schon früher eingehend besprochen[2]); er leitet sich vom Anthracen dadurch ab, daß im Kastenmodell des Anthracens die beiden Benzolzylinder durch zwei Naphthalinkasten in angulärer Stellung ersetzt werden. Also:

Zwei *o*-disubstituierte Naphthalinreste, zwei „Außenelektronen".

Naphthalinwert für Radiusmittel[1]) 1·58 Å; $F = 80{\cdot}1$ Å^2; $\sqrt{F/\pi} \cdot 0{\cdot}75 = 3{\cdot}78$ Å.

Gesamtmittel für 1·2, 5·6-Dibenzanthracen = 1·78 Å.

Lonsdale gibt an . . . . . 1·63 Å,

vgl. die Ausführungen der folgenden Nummer.

---

[1]) Berechnung nach Anmerkung 2, S. 33. [2]) II, S. 101 ff.

7. Lineares Dibenzanthracen $C_{22}H_{14}$.

Die Rechnung ergibt für das lineare Dibenzanthracen das gleiche Radiusmittel wie für das anguläre, da die Querschnitte der beiden Kasten praktisch gleich sind. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß dem angulären Dibenzanthracen das kleinere Radiusmittel zukommt, da die in einer gewinkelten Figur unterzubringenden Kreisbahnen naturgemäß kleiner sind als die in einer nicht gewinkelten; dem entspricht, daß die Radienmittel der gewinkelten Aromaten Chrysen und 1·2, 5·6-Dibenzanthracen kleiner sind als die von Pyren, obschon die den *B*-Elektronen zur Verfügung stehenden Flächen bei den beiden ersteren größer sind. Das Radiusmittel ist also nicht nur eine Funktion der Fläche, sondern auch ihrer Form; auf einen weiteren Punkt werden wir sogleich zu sprechen kommen.

Es ist auch bemerkenswert, daß die Berechnung des Radiusmittels des angulären Dibenzanthracens, bei dem der Gesichtspunkt der Winkelung nicht berücksichtigt wurde, zum ersten Male eine beträchtliche Abweichung gegenüber dem Lonsdaleschen Werte liefert. Wir wollen annehmen, daß diese Abweichung reell ist und erhalten alsdann als Radiusmittel der „Außenelektronen"

a) für das lineare Dibenzanthracen wie in 5 3·78 Å,
b) für das anguläre Dibenzanthracen 2·13 Å.

Der letzte Wert ist kleiner als der des Radiusmittels der „Außenelektronen" im Anthracen mit 3·08 Å. Man wird also annehmen, daß im gewinkelten Dibenzanthracen die „Außenelektronen" nur je einen der beiden Naphthalinkerne umkreisen.

Den größten Beitrag zum „Radiusmittel" liefern naturgemäß die „Außenelektronen". Der hohe Wert für das Gesamtmittel beim Pyren ist also nicht nur auf seine kreisförmige Struktur, sondern in erster Linie auf das Vorhandensein von vier „Außenelektronen" gegenüber zwei bei den bisher besprochenen Verbindungen zurückzuführen. Wir werden von diesem Gesichtspunkt noch öfter Gebrauch machen.

Wir finden also:

Gesamtmittel für das anguläre Dibenzanthracen = 1·63 Å.
Gesamtmittel für das lineare Dibenzanthracen = 1·78 Å.

C. Die hochmolekularen kondensierten Aromaten.

Die diamagnetische Anisotropie hochmolekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist bisher noch nicht gemessen worden. Lediglich

für das Phthalocyanin liegen Messungen von LONSDALE vor[1]), die den relativ hohen Wert von 2·9 Å als „Radiusmittel" für die *B*-Elektronen des großen inneren Ringes ergeben; der Wert deckt sich praktisch völlig mit dem mittleren Abstand der Zentren der Atome des inneren Ringes vom Mittelpunkt; dieser Abstand ergibt sich aus den röntgenographischen Messungen von ROBERTSON[2]) im Mittel zu 3 Å. Das „Radiusmittel" nach dem Kastenmodell würde ungefähr denselben Wert ergeben[3]).

PAULING hat für die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ mit annähernd kreisförmiger Begrenzung nach seiner im Abschnitt I kurz wiedergegebenen Methode die diamagnetischen Anisotropien berechnet[4]). Wir werden auf diese Klasse von Verbindungen der allgemeinen Formel $C_{6\,n^2}H_{6\,n}$ noch zurückkommen.

Wenn also auch diamagnetische Messungen über hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe nicht vorliegen, so doch für das Endglied der Reihe, den Graphit, dessen „Radiusmittel" zu 7·8 Å gefunden wurde. Der Wert ist nicht ganz genau, da es sehr schwer ist, den Graphit im Zustand genügender Reinheit zu erhalten. Doch steht eins fest: der Wert ist zwar sehr hoch und übertrifft bei weitem die „Radienmittel" bzw. Anisotropiewerte aller bekannten Substanzen, aber er ist nicht unendlich groß, wie man erwarten sollte, wenn man der Bestimmung des „Radiusmittels" lediglich die Größe der bestrichenen Fläche zugrunde legt.

Dieses Resultat ergibt sich notwendigerweise bei Anwendung des „Aufteilungsprinzips", das wir bei der Berechnung der „Radienmittel" der einfachen kondensierten Aromaten angewandt haben; es baut ja diese Substanzen aus Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen auf, wobei den Elektronen der Sechser- und Zehnergruppen verhältnismäßig kleine, denen der Zweiergruppen dagegen wegen ihrer besonders schwachen Bindung bei großem Flächeninhalt verhältnismäßig große „Radienmittel" zukommen.

Das Gesamtmittel setzt sich also aus den verschiedenen Teilmitteln zusammen, von denen ein großer Teil relativ klein ist; dadurch wird ein übermäßiges Ansteigen des Gesamtmittels verhindert.

---

[1]) K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 158ff. [2]) J. M. ROBERTSON, J. chem. Soc. **1936**, 1204. [3]) Es handelt sich in erster Näherung um einen kreisförmigen Zylinderring, für den die Dichtefunktion $U(\varrho') \cdot \varrho'$ ungefähr in der Mitte den höchsten Wert hat; vgl. Abschnitt II 2 und Mitteilung III. [4]) L. PAULING, J. chem. Physics **4** (1936) 676.

Wir wollen nun unter Benutzung der im Abschnitt III A und III B gegebenen Gesichtspunkte eine Formel ableiten, die den Übergang Benzol – Graphit in guter Näherung wiedergibt und bei einem Molekulargewicht von etwa 200000 zu dem Grenzwert des Radiusmittels von 7·8 Å, also dem Wert des Graphits führt; dieser Kohlenwasserstoff besitzt eine Fläche von rund 43000 A^2, der ein äquivalenter Radius von rund 120 Å entspricht; die genannte Fläche stellt ein Areal von 8200 Benzolkernen dar, ist also ganz wesentlich größer als die PAULINGsche Fläche im Graphit, der 45 Benzolkerne entsprechen.

Vielleicht ist mit der Fläche von 8200 Benzolkernen die Grenze der Flächenentwicklung bei den Aromaten bzw. dem Graphit erreicht und wir haben in dieser Größe die Grundfläche der „Mosaikblöckchen“[1]) des Graphits zu erblicken; bei normalen Kristallen haben diese eine Größe unterhalb 10^{-4} bis 10^{-5} cm, was mit obigem Radius ungefähr übereinstimmt.

Die Gesichtspunkte, die wir für die Berechnung der Näherungsformel für das Gesamtmittel des Radius zu berücksichtigen haben, sind:

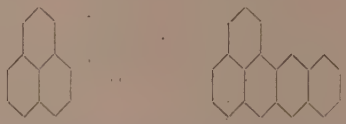
1. Je weiter wir in der Reihe Benzol Graphit fortschreiten, um so kleiner wird die Zahl der pro Benzolkern vorhandenen B-Elektronen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Benzol	Naphthalin	Anthracen	Pyren	Ringförm. Kw.	Graphit
C_6H_6	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{16}H_{10}$	$C_{150}H_{30}$	
6/1 = 6	10/2 = 5	14/3 = 4·67	16/4 = 4	150/61 = 2·46	2

Die Zahl der B-Elektronen pro Benzolkern sinkt also von sechs beim Anfangsglied auf zwei beim Endglied der Reihe Benzol—Graphit. Dies bedeutet nun keineswegs, daß die mittlere Dichte der B-Elektronen im Benzol größer ist als im Graphit; das Gegenteil ist der Fall: die Dichte steigt in der Reihe Benzol—Graphit (Tabelle 1). Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich dadurch auf, daß im Querschnitt des Benzolkastens die Fläche des Benzolkerns (Sechseck) nur rund den fünften Teil der Gesamtfläche einnimmt. Man wird erwarten, daß bei wachsendem Molekulargewicht die Bildung von Sechser- und Zweiergruppen bevorzugt wird.

[1]) Vgl. F. HALLA, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. 1939. S. 41ff.

2. Es gibt keine Aromaten mit einer ungeraden Anzahl von B-Elektronen; denn Aromaten stellen abgeschlossene Systeme dar und diese sind nur bei doppelter Besetzung aller Quantenzustände möglich. Dementsprechend sind z. B. vereinzelte Dreiergruppen auf linearen Ketten wie:



unmöglich, man wird erwarten, daß solche Dreiergruppen auch dann nicht auftreten, wenn sie durch eine zweite Dreiergruppe in weiter Entfernung kompensiert werden. Dadurch wird die Zahl der möglichen Reihen von Aromaten eingeschränkt.

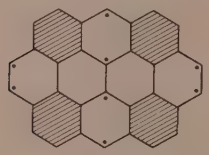


Abb. 5. „Viereckiger Kohlenwasserstoff" $C_{32}H_{14}$. $n=2$. Die schraffierten Kerne stellen Sechsergruppen dar; die Punkte gehören Zweiergruppen an. (Schematisch.)

3. Die große Beständigkeit des Benzols weist auf die Abgeschlossenheit und Stabilität der Sechsergruppe hin; man wird erwarten, daß deren Bildung wie bei den Kossel-Lewisschen Achterkonfigurationen angestrebt wird (vgl. Abschnitt I). Eine Klasse von Aromaten, die gemäß (1) aus Sechser- und Zweiergruppen aufgebaut ist, sind die „viereckigen Aromaten" der allgemeinen Formel

$$C_{2(4n^2+n-2)}H_{8n-2},$$

von denen Abb. 5 den Vertreter mit $n=2$ zeigt.

In der Abbildung ist die Aufteilung in Sechser- und Zweiergruppen vorgenommen; die „besetzten" Benzolkerne sind schraffiert; natürlich greifen die zugehörigen Zylinderkasten, deren Potentialwände nach innen niedrig sind, erheblich über die Fläche des Benzolsechsecks hinaus.

Wir geben kurz die wichtigsten Daten der Reihe der „viereckigen" Kohlenwasserstoffe.

1. Zusammensetzung: $C_{2(4n^2+n-2)}H_{8n-2}$, $n=1, 2, 3 \cdots \infty$. Niedrigstes Glied der Reihe mit $n=1$: Benzol, höchstes mit $n=\infty$: Graphit.

2. Zahl sämtlicher Benzolkerne: $Z=n^2+n(n-1)\,3=n(4n-3)$. Fläche eines Benzolkerns 5·24 Å^2.

3. Zahl der Wasserstoffatome: $6+(n-1)\,8=8\,n-2$. Fläche des auf ein Wasserstoffatom entfallenden Anteils des Außenbereiches der B-Elektronen 4·1 Å^2.

4. Gesamtfläche $F=n\,(4n-3)\cdot 5{\cdot}24+(8n-2)\cdot 4{\cdot}1$ Å^2.

5. Zahl der in Benzolkernen untergebrachten B-Elektronen: $6\,n^2$.

6. Zahl der in inneren Zweiergruppen untergebrachten B-Elektronen: $2\,(n-1)^2$.

7. Zahl der in äußeren Zweiergruppen untergebrachten B-Elektronen: $6\,(n-1)$. Nennen wir die „Radienmittel" zu 5, 6, 7 $\overline{\varrho_1^2}$, $\overline{\varrho_2^2}$, $\overline{\varrho_3^2}$, so haben wir nach Kürzung mit 2 als Näherungsformel:

$$8.\ \text{Gesamtmittel}=\frac{3n^2\overline{\varrho_1^2}+(n-1)^2\overline{\varrho_2^2}+3(n-1)\overline{\varrho_3^2}}{4n^2+n-2}.$$

Die „Radienmittel" $\overline{\varrho_1^2}$, $\overline{\varrho_2^2}$, $\overline{\varrho_3^2}$ haben wir nun zu bestimmen.

$\overline{\varrho_1^2}$ ist offenbar kleiner als das „Radienmittel" im Diphenyl, das wir zu 1·47 Å bestimmt hatten, da jeder „besetzte" Benzolkern im Innern sechsfach, im Außenraum vierfach substituiert ist. Wir schätzen $\overline{\varrho_1^2}$ im Mittel zu 1·44 Å.

Der Wert von $\overline{\varrho_2^2}$ ergibt sich aus der zugehörigen Fläche nach Formel (14). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß mit wachsender Laufzahl n die vorhandene Fläche F_{n-1} immer von neuem und in immer stärkerem Maße substituiert wird, wodurch der den ursprünglich vorhandenen B-Elektronen zur Verfügung stehende Raum immer stärker eingeschränkt wird. Wir schätzen diese Verringerung bei der ersten Substitution auf 2·3 % und geben die Gesamtverringerung durch den Exponentialausdruck $0{\cdot}9767^{n-1}$ wieder. Wir erhalten somit als Wert von $\overline{\varrho_2^2}$:

$$\overline{\varrho_2^2}=\sqrt{F_{n-1}/\pi}\cdot 0{\cdot}547\cdot 0{\cdot}9767^{n-1}.$$

Der Wert von $\overline{\varrho_3^2}$ ergibt sich ganz analog wie in III B z. B. für Anthracen ausgeführt wurde:

$$\overline{\varrho_3^2}=\sqrt{F_n/\pi}\cdot 0{\cdot}75.$$

Die Resultate sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

„Radienmittel" der „viereckigen" hochmolekularen Aromaten.

n	Formel	F_n	„Radiusmittel"
1	C_6H_6	25	1·54
2	$C_{32}H_{14}$	110	2·0
3	$C_{74}H_{22}$	233	2·4
4	$C_{132}H_{30}$	395	2·8
5	$C_{206}H_{38}$	600	3·1
10	$C_{816}H_{78}$	2260	4·5
15	$C_{1826}H_{118}$	4960	5·5
20	$C_{3236}H_{158}$	8710	6·4
25	$C_{5046}H_{198}$	13520	6·7
30	$C_{7256}H_{238}$	19380	7·4
35	$C_{9866}H_{278}$	26300	7·6
40	$C_{12876}H_{318}$	34200	7·7
45	$C_{16286}H_{358}$	43270	7·8
50	$C_{20046}H_{398}$	53180	7·8

Die Radienmittel dieser Klasse streben also langsam einem Grenzwert von 7·8 Å, dem des Graphits, zu und erreichen diesen Wert bei $n = 45$, entsprechend einem Molekulargewicht von rund 196000[1]).

Die Abb. 5 für $n = 2$ zeigt, daß sie aus der des Benzols durch Wachsen in der Ebene nach rechts, links, oben und unten entstanden gedacht werden kann, da keiner von den „besetzten" Benzolkernen vor dem anderen „besetzten" ausgezeichnet ist. Man kann also den Graphit als das Endglied dieser Reihe betrachten, da das hier herrschende Bauprinzip dem normalen Wachstum eines flächenhaft orientierten Kristalls entspricht.

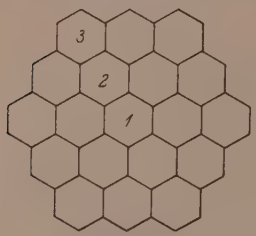


Abb. 6. „Kreisförmiger" Kohlenwasserstoff $C_{6n^2}H_{6n}$ mit $n = 3$ $= C_{54}H_{18}$ von PAULING.

Die „kreisförmigen" Kohlenwasserstoffe von PAULING $C_{6n^2}H_{6n}$ sind ganz anders geartet. Das Aufbauprinzip dieser Klasse von kondensierten Aromaten zeigt Abb. 6 am Beispiel des Kohlenwasserstoffes $C_{54}H_{18}$: um den zentralen Benzolkern mit der Laufzahl $n = 1$ liegen zwei konzentrische Ringe von Benzolkernen

[1]) Bei noch höheren Werten von n sinken die Radien etwas ab; dies mag an der Unvollkommenheit der Näherungsformel liegen, vgl. auch S. 37, Absatz 2.

mit den Laufzahlen 2 und 3; jedes Glied der Reihe entsteht aus dem vorhergehenden durch Anlagerung von 6 (n 1) Benzolkernen, während in der Reihe der „viereckigen" Aromaten beim Übergang von $n-1$ in $n: 8n-7$ Kerne angelagert werden.

Der wesentliche Unterschied liegt in der zentralen Sonderstellung des mittelsten Benzolkerns bei den PAULINGschen Kohlenwasserstoffen. Ein solches Aufbauprinzip ist bei Kristallen ungewöhnlich; man wird also den Graphit nicht als Endglied dieser Reihe betrachten können[1]).

Die von PAULING berechneten Anisotropiewerte für die untersten Glieder der Reihe der „kreisförmigen" Kohlenwasserstoffe mit $n=2, 3, 4$ liefern „Radienmittel", die trotz niedrigeren Molekulargewichts erheblich höher sind als die entsprechenden Werte in der Reihe der „viereckigen" Kohlenwasserstoffe; dies zeigt die folgende Zusammenstellung:

	Formel		„Radiusmittel"	
n	„kreisförmig"	„viereckig"	„kreisförmig"	„viereckig"
2	$C_{24}H_{12}$	$C_{32}H_{14}$	2·4	2·0
3	$C_{54}H_{18}$	$C_{74}H_{22}$	3·5	2·4
4	$C_{96}H_{24}$	$C_{132}H_{30}$	4·5	2·8

Die Gründe für diese Erscheinung sind einmal, daß die „kreisförmigen" Kohlenwasserstoffe, wie schon in II B ausgeführt wurde, durchweg ein höheres „Radiusmittel" liefern, daß aber auch die Nichtberücksichtigung der Substitution in der PAULINGschen Formel eine wesentliche Rolle spielt. Würde man in der PAULINGschen Reihe weitergehen, so würde die PAULINGsche Rechenmethode sehr bald „Radienmittel" liefern, die erheblich höher sind als die im Graphit und keinem Grenzwert zustreben. Das erscheint wenig befriedigend.

D. Der Graphit.

a) Die „freie Weglänge".

Der Graphit nimmt unter den Metallen eine Sonderstellung ein. Die einfachste Vorstellung, die man sich von einem Metall machen kann, ist die von SLATER entwickelte[2]): eine regelmäßige, dreidimensionale Anordnung von positiven Ionen, die eingebettet sind in

[1]) PAULING hat dies auch nicht getan; er verfolgte mit der Aufstellung dieser Körperklasse andere Zwecke. [2]) J. C. SLATER, Rev. mod. Physics **6** (1934) 210.

ein Gas gleichförmig verteilter Valenzelektronen, die die Kohäsion und Leitung bewirken.

Im Graphit sind aber die Leitungs-(B-)Elektronen offenbar nicht gleichmäßig verteilt, denn im Gegensatz zu den übrigen Metallen ist hier die Leitung richtungsabhängig: sie erfolgt praktisch nur in den Schichtebenen, senkrecht hierzu ist die Leitfähigkeit nur 1% dieses Wertes[1]). Graphit bildet ein Schichtengitter; der Abstand der Basisflächen beträgt 3·34 Å, ist also etwas größer als der doppelte Betrag des Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms, den Magat zu 1·63 Å berechnet hat[2]); letzterer Wert entspricht dem mit dem Kastenmodell beim Benzol erhaltenen (III A 1). Die Basisebenen des Graphitgitters sind also so weit voneinander entfernt, daß sie — wie bereits London ausgeführt hat[3]) — nicht durch Valenz-, sondern durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden; dementsprechend findet senkrecht zu den Basisflächen praktisch keine Leitung statt. Diese Schichten sind also monomolekularen Filmen zu vergleichen. Lovell hat wohl als erster exakte Messungen an ganz dünnen Filmen (bis zu monoatomaren Schichtdicken) ausgeführt[4]). Wenn auch diese Messungen bei ganz dünnen Filmen von Rubidium mit Rücksicht auf die hier außerordentlich großen Schwierigkeiten der Untersuchung noch keine absoluten Werte liefern, so zeigen sie doch im Gegensatz zu früheren Arbeiten auf diesem Gebiete[5]), daß die Widerstände auch der dünnsten Filme endlich sind; er fand sie erheblich größer als im kompakten Metall. Die „freie Weglänge" ergab sich als kleiner als im kompakten Metall. Nach J. J. Thomson[6]) bedeutet dies, daß die Leitungselektronen zahlreiche Zusammenstöße mit den Begrenzungsebenen erleiden, die ihre „freie Weglänge" verkürzen.

Da die spezifischen Elektronenleitungsvermögen gegeben sind durch das Produkt von Elektronenladung e · Elektronenbeweglichkeit B im Felde 1 V/cm · Anzahl n der Leitungselektronen je Kubikzentimeter:

$$k = e \cdot B \cdot n$$

---

[1]) Washburn, loc. cit. [2]) M. Magat, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 1. [3]) F. London, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 222. [4]) A. C. B. Lovell, Proc. Roy. Soc. London (A) **157** (1936) 311. [5]) W. Braunbeck, Z. Physik **59** (1930) 191. Lovell, loc. cit. Vgl. auch die Arbeiten über Kathodenzerstäubung von Edelmetallen von Reinders und Hamburger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50** (1931) 441. [6]) J. J. Thomson, Proc. Cambridge Philos. Soc. (2) **11** (1901) 119.

und die Beweglichkeit B bei der aus n nach der Fermistatistik sich ergebenden mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ proportional ist der mittleren „freien Weglänge“ l gemäß:

$$B \sim e/m \cdot l/\bar{v},$$

so ist bei gegebenem n und kleiner „freier Weglänge“ auch die Leitfähigkeit klein. Da dies beim Graphit der Fall ist — seine Leitfähigkeit beträgt nur ein Achtundzwanzigstel des Silbers[1]) —, so wurde schon früher diese geringe Leitfähigkeit auf die Filmstruktur des Schichtengitters des Graphits zurückgeführt[2]).

Zur Berechnung der „freien Weglänge“ benutzen wir die bekannte Formel[3]):

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2}{m \cdot v} \bar{l},$$

wo σ die Leitfähigkeit in reziproken Ohm, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit nach der Fermistatistik und l die „mittlere freie Weglänge“ bedeutet. Bezeichnen wir die entsprechenden Werte für Silber mit dem Suffix 1, für Graphit mit dem Suffix 2, so ist:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \cdot \frac{\bar{l}_1}{\bar{l}_2}.$$

Die zugehörigen Werte sind[4]):

$$\sigma_1 = 66{\cdot}7 \cdot 10^4, \quad \sigma_2 = 2{\cdot}4 \cdot 10^4, \quad n_1 = 5{\cdot}95 \cdot 10^{22}, \quad n_2 = 11{\cdot}4 \cdot 10^{22},$$
$$\bar{v}_1 = 1{\cdot}4 \cdot 10^8, \quad \bar{v}_2 = 1{\cdot}7 \cdot 10^8, \quad \bar{l}_1 = 5{\cdot}2 \cdot 10^{-6}\ \text{cm bei } 0^\circ\text{ C}.$$

Hieraus „mittlere freie Weglänge“ für Graphit bei 0° C 11·8 Å.

Die Werte der „mittleren freien Weglänge“ und des „Durchmessermittels“ sind also mit 11·8 und 15·6 Å fast gleich; das ist nicht verwunderlich, da beide durch „künstliche Grenzbedingungen“ beeinflußt werden, wie dies Thomson für die mittlere freie Weglänge in dünnen Schichten gezeigt hat (siehe oben). Der Umstand, daß die bisher zur Untersuchung verwandten Graphitproben wahrscheinlich alle nicht völlig rein waren, beeinflußt beide Werte in der gleichen Weise, so daß die obigen Zahlen miteinander vergleichbar sind.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß sich aus den Arbeiten von Paramavisan[5]), Krishnan und Ganguli[6]) sowie

[1]) Zahlenangaben unten nach Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, IV/4. 1934. S. 8. [2]) II. 86. [3]) Handbuch der Physik, XXIV/2. 1933. S. 352. [4]) Vgl. die Fußnote 1; Handbuch der Physik XXIV/2. 1933. S. 524 sowie III. 193. [5]) S. Paramavisan, Indian J. Physics **4** (1929) 139. [6]) K. S. Krishnan und N. Ganguli, Current Science **3** (1935) 472.

Ganguli[1]) ergibt, daß die mittlere Suszeptibilität beim sogenannten spektroskopischen Graphit auf die des Benzols absinkt[2]).

Die Erscheinung des außerordentlich starken Rückgangs der diamagnetischen Suszeptibilität bzw. Anisotropie bei Zerstörung des Gitterverbandes findet sich in ganz ähnlicher Weise bekanntlich beim Wismuth, der wie Graphit ein rhomboedrisches Gitter bildet: oberhalb des Schmelzpunktes beträgt der Wert von $\chi_{\text{Mol}} - 7{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$, wächst dann bei der Verfestigung numerisch auf $-200 \cdot 10^{-6}$ und noch weiter bei sinkender Temperatur[3]); Wismuth hat fünf Elektronen in der Außenschale gegenüber vier beim Kohlenstoff; da es wie Graphit in der Basisebene normale Suszeptibilität und abnorm große in Richtung senkrecht hierzu hat, liegen ähnliche Verhältnisse wie beim Graphit vor.

b) Paramagnetismus beim Graphit.

Die diamagnetische Anisotropie des Graphits ist mit $-258 \cdot 10^{-6}$ die größte in der Reihe Benzol—Graphit; es ist schon im Abschnitt I kurz darauf hingewiesen worden, daß diese diamagnetische Anisotropie wahrscheinlich noch etwas größer ist, da sie überlagert wird von einer paramagnetischen Suszeptibilität mit umgekehrtem Vorzeichen. Nach der Näherungsgleichung[4]) für den Paramagnetismus der Metalle gilt pro Mol:

$$\chi_A = 1{\cdot}88 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\varrho n_0}{A}\right)^{1/3} \cdot A,$$

wo ϱ die Dichte, n_0 die Zahl „freier" Elektronen pro Atom, also hier 1, A das Atomgewicht ist. Der Wert für Graphit ist daher:

$$\chi_{\text{Graph.}} = -12{\cdot}7 \cdot 10^{-6},$$

was ungefähr 5% des Wertes der Anisotropie des Graphits ausmacht; da dieser Anisotropiewert hier nicht exakt bestimmt werden konnte, dürfte die Korrektur noch nahe an der Fehlergrenze der Messungen liegen.

---

[1]) N. Ganguli, Philos. Mag. **21** (1936) 355. [2]) Das ist nach den bisherigen Ausführungen über den Zusammenhang zwischen Flächengröße und „Radiusmittel" (Tabelle 5) nicht verwunderlich. Es gibt manche Rußsorten, die eine Teilchengröße von ~10 Å Durchmesser haben; dies liefert ein „Radiusmittel" von ~1·7 Å. Die Anisotropie des Graphits geht auch durch Behandeln mit Salpeter- und Schwefelsäure auf den Benzolwert zurück. Vgl. die Arbeiten von Krishnan und Ganguli in den vorstehenden Fußnoten. [3]) P. Ehrenfest, Z. Physik 58 (1929) 719. [4]) Handbuch der Physik, XXIV 2. 1933. S. 474.

IV. Rückblick und Folgerungen.

Die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete der Ermittlung der Dichteverteilung und des Energiespektrums der *B*-Elektronen der Aromaten mit Hilfe des Kastenmodells, die in der vorliegenden durch die Berechnung der diamagnetischen Anisotropie eine Fortsetzung gefunden haben, beruhen auf der Anwendung der SOMMERFELDschen Metalltheorie auf diese Körperklasse. Die aromatische Bindung wird also als eine metallische betrachtet. Dieser Schluß lag nahe, da der Graphit, das Endglied der Reihe der kondensierten Aromaten, ein wahres Metall ist, wie aus zahlreichen Messungen seiner Leitfähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen[1]) mit Sicherheit hervorgeht.

Aus den Ausführungen des Abschnitts I ergibt sich weiter, daß die Verhältnisse der *B*-Elektronen der Aromaten und der Metalle sehr ähnlich liegen und daß man daher die These der „Freiheit" der *B*-Elektronen in dieser Körperklasse als eine gute Näherung betrachten darf, denn die infolge der hohen Kompression hervorgerufene hohe Nullpunktsenergie ist etwa vier- bis fünfmal größer als ihre Bindungsenergie.

Man sieht, daß die Anwendung des Kastenmodells auf die Aromaten, die zuerst in den Arbeiten dieser Reihe erfolgte, theoretisch wohl begründet ist; sie liefert dem Organiker ein einfaches, anschauliches, leicht rechenbares Modell, das einer vielfachen Anwendung fähig ist.

Es ist der Vorteil der hier angewandten, mehr elementaren Theorie, daß sie zahlenmäßig bestimmte Resultate liefert, die mit der Erfahrung verglichen werden können, während die verfeinerte wellenmechanische Theorie oft nur qualitative Resultate liefert[2]).

Tabelle 6, die eine Zusammenstellung der „Radienmittel" nach den experimentellen Ergebnissen von LONSDALE und den theoretischen von PAULING und mir gibt, zeigt, wie gut die Übereinstimmung der mit Hilfe des Kastenmodells ermittelten Werte mit der Erfahrung ist. Dagegen vermag die PAULINGsche Rechnung die feineren Details nicht wiederzugeben: alle einkernigen Aromaten haben nach ihm dasselbe „Radiusmittel", und das gleiche gilt für die Werte von Anthracen und Phenanthren im Gegensatz zur Erfahrung.

---

[1]) Vgl. WASHBURN, loc. cit. W. MEISZNER, H. FRANZ und H. WESTERHOFF, Ann. Physik (5) **13** (1932) 559. [2]) Vgl. A. SOMMERFELD und B. W. BARTLETT, Physik. Z. **36** (1935) 894.

Tabelle 6. Radienmittel nach Lonsdale, Schmidt und Pauling.

Name	Formel	Radienmittel Lonsdale	Schmidt	Pauling
Benzol	C_6H_6	1·46 / 1·56	1·54	1·39
Durol	$C_{10}H_{14}$	1·55	1·52	1·39
Hexamethylbenzol	$C_{12}H_{18}$	1·56	1·50	1·39
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	1·53	1·47	1·39
Naphthalin	$C_{10}H_8$	1·64	1·62	1·57
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	1·75	1·73	1·64
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	1·67	1·67	1·64
Pyren	$C_{16}H_{10}$	1·86	1·87	2·0
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	1·72	1·74	1·68
Octohydrochrysen	$C_{18}H_{20}$	1·61	1·57	
Dibenzanthracen lin.	$C_{22}H_{14}$		1·78	
1·2, 5·6-Dibenzanthracen	$C_{22}H_{14}$	1·63	1·63	1·69
Graphit	C_∞	7·8	~7·8	

Die bessere Übereinstimmung wurde hier durch Anwendung des „Aufteilungsprinzips" erreicht, das sich auch bei der Charakterisierung der Krebskohlenwasserstoffe bewährt hat[1]). Danach werden die *B*-Elektronen der kondensierten Aromaten unter Benutzung chemischer Erfahrungen in Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen aufgeteilt, von denen die Sechsergruppen durch besondere Stabilität ausgezeichnet sind; die *B*-Elektronen der Zweiergruppen sind besonders beweglich und liefern den größeren Beitrag zum „Radiusmittel". Wir dürfen auch erwarten, daß sie für andere physikalische Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Farbe in erster Linie verantwortlich sind. Wir glauben, daß der Nachweis der Aufteilung der *B*-Elektronen auf verschiedene Gruppen erbracht ist und halten dies für ein wichtiges Ergebnis.

Diese Unterteilung ist nicht ohne Präzedenzfall. So wird vielfach die Supraleitung auf bestimmte Supraleitungselektronen zurückgeführt, die, wie hier die *B*-Elektronen der Zweiergruppen, im Magnetfeld geschlossene Bahnen um sehr viele Atome beschreiben[2]). Selbstverständlich soll damit nicht gesagt werden, daß die Elektronen gewissermaßen numeriert sind und ihnen ständig bestimmte Funk-

[1]) II. [2]) Vgl. K. Steiner und P. Grassmann, Supraleitung. Sammlung Vieweg, Heft 112. 1937. S. 62.

tionen zukommen. Aber wie z. B. die K-Elektronen des Kohlenstoffatoms in einer so tiefen Potentialmulde stecken, daß sie praktisch nicht herauskommen, so werden auch für die B-Elektronen gewisse Wahrscheinlichkeiten der Funktionsänderung bestehen; diese Wahrscheinlichkeit wird vermutlich größer als Null und erheblich kleiner als Eins sein; wie groß, läßt sich zur Zeit nicht sagen.

F. und H. London setzen die Supraleitung und den Diamagnetismus zueinander in Beziehung[1]). In dieser Arbeit ist bemerkenswert die Diskussion der Möglichkeit[2]), daß eine starke Elektron-Elektron-Kopplung die Elektron-Ionengitter-Kopplung zu einem Effekt zweiter Ordnung degradiert. Auf die Bedeutung der Elektron-Elektron-Kopplung wurde schon früher[2]) und insbesondere in dieser Arbeit Abschnitt I, S. 6ff. und III B, S. 29 hingewiesen. Hierdurch eröffnen sich für den mit mehreren B-Elektronen besetzten Kasten neue Gesichtspunkte bezüglich der „Freiheit" der B-Elektronen, die hiernach bereits in einem Stadium niedrigerer Kompression erreicht werden könnte. F. London spricht weiter in diesem Zusammenhang von einer Supraleitung in aromatischen Verbindungen[4]). Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß der Graphit zwar die für alle echten Metalle charakteristische Eigenschaft der starken Abnahme des Widerstandes bei tiefen Temperaturen, aber nicht den plötzlich einsetzenden Leitungssprung der Supraleitung zeigt[5]). In der Tat faßt London den Begriff der Supraleitung anders auf, wie der ursprünglichen Definition von Kamerlingh Onnes entspricht. Die Londonschen Ausführungen basieren auf der Anwendung der Maxwellschen Gleichungen; manche der Ergebnisse, wie die Sonderstellung und Charakterisierung der Supraleitungselektronen, sind denjenigen sehr ähnlich, die das Kastenmodell für die B-Elektronen der Zweiergruppen, insbesondere der an der Peripherie gelegenen, liefert. Dies ist um so bemerkenswerter, als die Untersuchungsmethoden in beiden Fällen ganz verschieden sind.

[1]) F. und H. London, Physica **2** (1935) 341. [2]) loc. cit., S. 351, Anmerkung. [3]) O. Schmidt, Z. Elektrochem. **43** (1937) 243; vgl. auch J. C. Slater, Rev. modern Physics **6** (1934) 225, N. F. Mott und H. Jones, loc. cit., S. 139. [4]) F. London, J. chem. Physics **5** (1937) 837. [5]) Fußnote 1, S. 45.

Ziegelhausen bei Heidelberg, im Juni 1940.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 117: Rotationsisomerie IX: Alkylpolyhaloide.

Von

L. Kahovec und **J. Wagner.**

(211. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.)

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 40.)

Es wurden neu aufgenommen die RAMAN-Spektren von 2, 2-Dibrom- und Dijodpropan, 1, 1-Dijodäthan, 1, 1, 2-Tribromäthan, Tetramethyläthylendichlorid und -dibromid; mit besserem Ergebnis wiederholt wurden die Aufnahmen an 1, 2-Dichlor- und Dibrompropan, 1, 3-Dijodpropan und Isopentan. In den Spektren der isomeren Dihalogenpropane tritt beim Übergang von der starren Kette der 2, 2-Dihalogenpropane zu den beweglichen Ketten der 1, 2-Dihalogen- (einfach verdrehbar) und 1, 3-Dihalogenpropane (zweifach verdrehbar) im Frequenzbereich unter 800 cm^{-1} eine Vermehrung der Linienzahl von 6 nach 8 nach 10 auf. Dies beweist, daß bei den nicht starren Ketten Rotationsisomere ausgebildet werden. Ein ähnlicher Überschuß an Linien wird für die *C*-Halogenvalenzfrequenzen der 1, 1, 2-Trihalogenäthane wahrscheinlich gemacht und als Folge des Vorhandenseins von Rotationsisomeren gedeutet.

Ein Teil der hier bearbeiteten Substanzen, deren Spektren im Anhang zahlenmäßig zusammengestellt sind, wurde schon in der früheren Mitteilung 114[1]) zur Diskussion herangezogen; und zwar die Moleküle mit starrer Kette, also die Formen $X_2C(CH_3)_2$ und $X_2CH \cdot CH_3$. Bei einem zweiten Teil der Substanzen des Anhanges, nämlich bei den symmetrischen Tetramethyläthylendihalogeniden, sind die am Kristallpulver gewonnenen RAMAN-Spektren zu wenig vollständig ausgefallen, als daß man sie einer nach Strukturentscheidungen strebenden Analyse zugrunde legen könnte. Doch erlaubt die Vervollständigung, die das bereits bekannte Beobachtungsmaterial durch die Neumessungen erfahren hat, gewisse qualitative Feststellungen, die wieder die Koexistenz von Rotationsisomeren betreffen.

In Abb. 1 sind in Feld I die RAMAN-Spektren der 2, 2-Dihalogenpropane (mit starrer Kette), in Feld II die der 1, 2-Dihalogenpropane[2])

[1]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 341. [2]) Die Darstellung eines hinreichend stabilen und spektroskopisch verwendbaren Präparates des 1, 2-Dijodpropans ist uns trotz vieler Mühe nicht gelungen.

(mit einfach drehbarer Kette), in Feld III die der 1,3-Dihalogenpropane (mit zweifach drehbarer Kette) eingetragen. Alle Substanzen sind isomer mit der Bruttoformel $C_3H_6X_2$, keine derselben hat so hohe Symmetrie, daß Linienverbote entstehen. Sämtliche Spektren sollten somit 27 Linien aufweisen, davon 6 im hohen Frequenzgebiet der CH-Valenzschwingungen. Von den überbleibenden 21 Linien im Frequenzgebiet unter 1500 cm^{-1} sollten 12 den CH-Deformations- und 9 den Kettenschwingungen entsprechen; von den letzteren sollten 2 zu $\omega(C \cdot C)$-, 2 zu $\omega(C \cdot X)$-Valenz- und 5 zu Deformationsschwingungen der Kette C_3X_2 gehören. Zwei Umstände

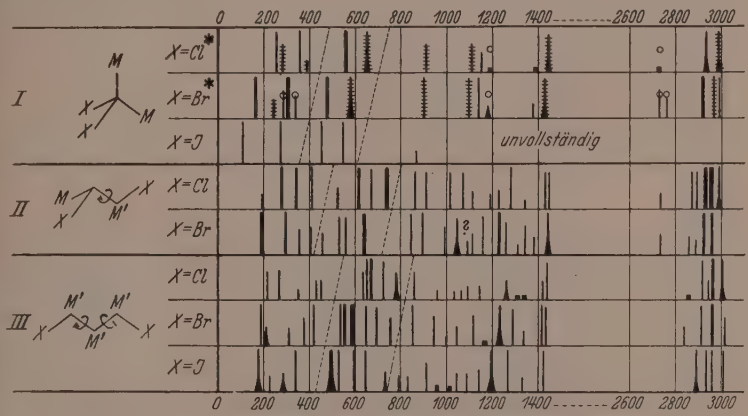


Abb. 1. Die RAMAN-Spektren isomerer Dihalogenpropane.
M = Methyl, M' = Methylen.

können diese Erwartung bezüglich Linienzahl und Linienverteilung beeinflussen: Erstens kann eine Verminderung der zu CH-Deformationsschwingungen gehörigen Frequenzen durch Entartung eintreten, indem entweder die Eigensymmetrie C_{3v} der Methylgruppen zu wenig gestört wird oder bei Vorhandensein mehrerer Methylengruppen zufällige Frequenzgleichheit eintritt. Zweitens kann die Zahl insbesondere der Kettenfrequenzen vermehrt werden, wenn verschiedene Rotationsisomeren nebeneinander bestehen.

Die Analyse der Spektren von Feld I (WAGNER, loc. cit.) läßt es als gesichert erscheinen, daß die CX-Valenz- und die Kettendeformationsfrequenzen im Gebiet unter 800 liegen. Beschränkt man sich, um von den einerseits die Zahl der CH-Deformationsfrequenzen, andererseits die Agnoszierung der $\omega(C \cdot C)$-Frequenzen betreffenden

Unsicherheiten frei zu sein, auf dieses Frequenzgebiet und faßt man dabei das durch punktierte Linien abgegrenzte Gebiet als das der $\omega(CX)$-Schwingungen auf, dann ergibt die Abzählung (unter Ausschluß der weniger vergleichbaren Jodderivate) der Linien für die Fälle $X = Cl$ und Br:

	I	II	III
Gesamtzahl der Linien zwischen 0 und 800:	6 u. 7;	8 u. 8;	10 u. 11
Davon $\omega(C \cdot X)$-Valenzfrequenzen:	2 u. 2;	4 u. 4;	5 u. 6

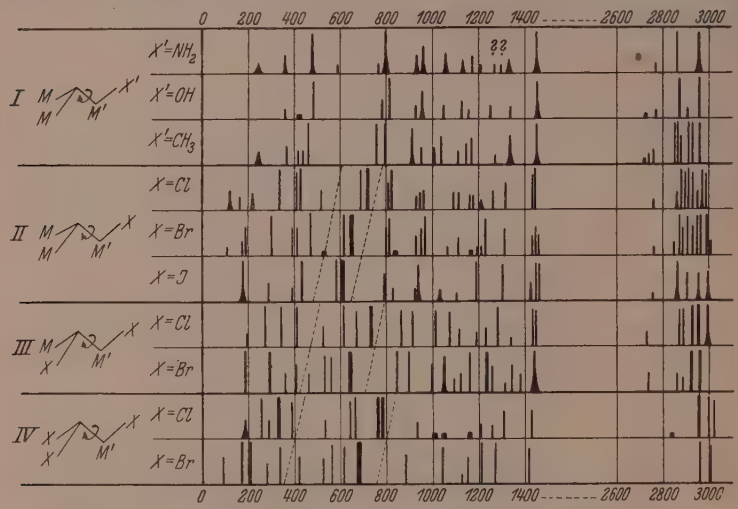


Abb. 2. Die RAMAN-Spektren strukturgleicher, einfach drehbarer Ketten mit 0, 1, 2, 3-Halogenatomen. M = Methyl, M' = Methylen.

Diese einwandfreie Vermehrung der Kettenfrequenzen beim Übergang von Feld I nach Feld III ist, worauf bereits vor Jahren KOHLRAUSCH-YPSILANTI[1]) an Hand eines weniger vollständigen Beobachtungsmateriales verwiesen haben, ein sicherer Beweis dafür, daß in den nicht starren Formen II und III mehr als nur eine Raumform der Kette realisiert ist. Hier kann man auch nicht, wie es japanische Autoren im Falle der 1,2-Dihalogenäthane vorschlagen, auf den Ausweg verfallen, die Linienvermehrung sei auf Störung einer vorhandenen Symmetrie und Aufhebung eines mit ihr verbundenen Linienverbotes zurückzuführen.

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und GR. PRINZ YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 407.

In Abb. 2 sind die Spektren viergliedriger einfach drehbarer Ketten zusammengestellt, deren Enden im Feld I von keinem Halogenatom, in den Feldern II, III, IV von 1 bis 3 Halogenatomen besetzt sind. Bezüglich der Analyse der Isobutylderivate in Feld I und II sei auf Mitteilung 112[1]) verwiesen. Durch sie ist die punktiert eingezeichnete Abgrenzung des Bereiches der *CX*-Valenzfrequenzen in Feld II sichergestellt. Die entsprechenden Abgrenzungen in den Feldern III und IV ist weniger gesichert. Immerhin liest man aus Abb. 2 ab, daß einer endständigen *CX*-Bindung zwei $\omega(C \cdot X)$-Valenzfrequenzen entsprechen, während bei 2 *CX*-Bindungen drei bis vier, bei 3 *CX*-Bindungen vier bis fünf $\omega(C \cdot X)$-Frequenzen auftreten. Also in allen Fällen mehr als bei Vorhandensein von nur einer Molekülform zu erwarten sind.

Der eine von uns (L. K.) hat der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium zu danken.

Anhang.

1. 2, 2-Dibrompropan ($H_3C)_2CBr_2$. Darstellung: Ein Gemisch von α- und β-Brompropylen wurde mit der entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß erhitzt und das entweichende Allylen in konzentrierter Bromwasserstoffsäure ($d = 1{\cdot}78$) eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und dreimal bei herrschendem, zweimal bei vermindertem Druck destilliert. Kp.$_{200}$ 98·0° bis 99·0°, Kp.$_{730}$ 112° bis 114° (Lit. Kp.$_{740}$ 114·0° bis 114·5°). $n_{D,24} = 1{\cdot}4960$. Aufnahmen auf Pl. 2993, m. F., $t = 9$; Pl. 3000, o. F., $t = 5$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n = 67$.

$\Delta\nu = 166$ (10) ($\pm k$, $\pm e$, c, $+b$); 246 (2) (k, e, c); 292 (3 b) (k, $\pm e$); 310 (12) ($\pm k$, i, $+f$, $\pm e$, c, $+a$); 341 (2) (e); 481 (12) (k, i, g, $\pm f$, $\pm e$, c); 485 (10 b) (k, i, f, $\pm e$, c, $+b$); 606 (2 b) (k, e); 645 (1) (e); 900 (7) (k, g, f, e); 1098 (6) (k, i, f, e); 1142 (6) (k, i, e); 1179 ($^1/_2$) (k, e); 1376 (1) (k, e); 1434 (6 b) (k, e); 2724 (3) (k); 2763 (2) (k); 2922 (10) (k, i, e); 2968 (8) (k, i, e); 2994 (6) (k, e).

Die Frequenzen 606 und 645 halten wir nicht für Grundtöne: $606 \sim 2 \cdot 310$; $646 \sim 485 + 166$. Ebenso dürfte es der Oberton $2 \cdot 166 = 332$ sein, der eine Störung in der Umgebung der Linie 310 hervorruft.

2. 2, 2-Dijodpropan ($H_3C)_2CJ_2$. Darstellung aus Allylen und rauchender ($d = 1{\cdot}96$) Jodwasserstoffsäure in einer Schüttelapparatur. Das Dijodpropan wurde von der Jodwasserstoffsäure abgetrennt, mit wässeriger Bisulfitlösung von Jod befreit und nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ im Wasservakuum mehrmals über Cu-Spiralen destilliert. Kp.$_{12}$ 71·0° (Lit. Kp.$_{760}$ 147° bis 148° unter starker Zersetzung). Das bräunliche Destillat wurde mit feuchtem $NaHSO_3$ (nachher Trocknung mit K_2CO_3) entfärbt, noch zweimal bei etwa 1 mm und 50° Luftbadtemperatur destilliert.

[1]) O. Ballaus und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 272.

und die nun citronengelbe Substanz ($n_{D,15} \sim 1{\cdot}632$) zur Aufnahme verwendet. Wegen der übergroßen Lichtempfindlichkeit wurde die lichtstärkste Kombination des großen Zeiß-Spektrographen (Kameraöffnung 1/1·9) verwendet. Trotz Belichtung mit Filter tritt fast augenblickliche Verfärbung ein, so daß, obwohl die Substanz einige Male während der wenige Minuten dauernden Exposition erneuert wurde, das Gebiet um *Hge* völlig absorbiert wurde und nur im gelben Spektralteil RAMAN-Linien gemessen werden konnten. Das Spektrum ist unvollständig: $\Delta\nu = 112$ (5) ($\pm c$); 270 (7) (c, $+b$, $+a$); 448 (5) (c); 551 (5) (c); 868 ($^1/_2$) (c).

3. 1, 2-Dichlorpropan $Cl \cdot H_2C \cdot ClHC \cdot CH_3$. Das vor Jahren von PESTEMER[1]) hergestellte Präparat, an welchem seinerzeit nur eine Aufnahme ohne Filter durchgeführt wurde, wurde zweimal fraktioniert und zur Sicherung der Zuordnung neuerlich ohne Filter und mit Filter spektroskopiert. Kp.$_{760}$ 95·2° bis 96·0° (Lit. 96·8°). Pl. 1980, m. F., $t = 14$; Pl. 1981, o. F., $t = 9$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n = 64$. Es ergab sich ein mit PESTEMERS Angaben fast identisches, jedoch besser durchexponiertes Streuspektrum; die Zuordnung mußte in einigen Fällen geändert werden.

$\Delta\nu = 198$ (1) ($\pm e$, c); 281 (8) (i, $\pm e$); 345 (8) (k, i, $\pm e$, c); 413 (7) (k, $\pm e$, c); 522 (2) (e); 615 (10) (k, i, f, e, c); 668 (7) (k, e); 736 (15b) (k, i, e, c); 862 (4) (k, e); 907 (4) (k, e); 1015 (4) (k, e); 1070 (4) (k, e); 1116 (2) (k, e); 1191 (8) (k, e); 1231 (2) (k, e); 1279 (5) (k, e); 1342 (1) (k, e); 1435 (4) (k, g, f, e); 1452 (4) (k, g, f, e); 2734 (1) (k); 2872 (4) (k, e); 2892 (4) (k); 2933 (2) (q, k, i, e); 2957 (12) (q, k, i, e); 2994 (8b) (q, k, e).

4. 1, 2-Dibrompropan $BrH_2C \cdot BrHC \cdot CH_3$ (Heyl). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.$_{67}$ 68·3° bis 68·5°; Kp.$_{760}$ 139° bis 140° (Lit. 141°). $n_{D,20} = 1{\cdot}5209$. Pl. 3060, m. F., $t = 14$; Pl. 3061, o. F., $t = 8$; *Ugd* s., *Sp* sst.; $n = 90$.

$\Delta\nu = 188$ (12) ($+k$, $\pm e$, c, b, $\pm a$); 296 (10) ($+k$, i, f, $\pm e$, $\pm a$); 357 (2) ($\pm e$, c, b); 402 (3) (k, $\pm e$, c); 462 (2) (k, $\pm e$, c); 529 (4) (k, i, $\pm e$, c); 562 (4) (k, i, e, c); 645 (15b) (k, g, f, $\pm e$, c); 844 (7) (k, g, f, e); 897 (8) (k, e, c); 997 (3) (k, f, e); 1045 (4sb) (k, e); 1091 (1?) (k, e); 1119 (2) (k, i, e, c); 1159 (4) (k, e); 1233 (12) (k, i, e); 1254 (3) (k, e); 1309 ($^1/_2$?) (k, e); 1340 (3) (k, e); 1380 (2) (k, e); 1444 (6sb) (k, e); 2738 (2) (k); 2860 (2) (p, k); 2886 (1) (k); 2926 (10) (q, k, i, e); 2963 (10) (q, k, i, e); 2995 (3) (q, p, o, k, e).

Die Wiederholung dieser bereits von GOCKEL[2]) spektroskopierten Substanz erwies sich als nötig, da das GOCKELsche Spektrum durchaus nicht zu dem des analogen Chlorderivates passen wollte; es enthielt zu viel Linien im tiefen Frequenzbereich. Die Konfusion entstand dadurch, daß die überaus intensive Linie 645 derart stark auch von *Hgg* und *Hgf* erregt auftritt, daß GOCKEL sie wegen dieser hohen Intensität als von *Hge* erregte Linien, nämlich $e - 543$ und $e - 589$ deutete. Es zeigt sich aber einwandfrei, daß diese Frequenzen weder von *Hgk*, noch von *Hgc* erregt vorkommen. Neu gefunden wurden hier die Frequenz 357, die wohl als Oktav von 188 aufzufassen ist, zwei fragliche Linien mit $\Delta\nu = 1091$ und 1309, sowie 2738.

5. 1, 3-Dijodpropan $J \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot J$. KOHLRAUSCH-YPSILANTI[3]) konnten seinerzeit von dieser Substanz in der Normalapparatur trotz Aufnahme

[1]) M. PESTEMER, S.-B. Akad. Wiss. Wien IIa **139** (1930) 667. [2]) H. GOCKEL, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 79. [3]) K. W. F. KOHLRAUSCH und GR. PRINZ YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 407.

mit Grünfilter (*Hgc*-Erregung) und mehrfacher Substanzerneuerung wegen der raschen Verfärbung nur ein ganz unvollständiges RAMAN-Spektrum erhalten. Bei Verwendung der a. a. O.[1]) beschriebenen „Kreislaufapparatur" blieb die Substanz selbst bei *Hge*-Erregung unverfärbt und sogar bei *Hgk*-Erregung trat nur schwache Färbung ein. Vorbehandlung der Substanz wie sonst[1]) bei den Jodiden. Kp.$_{14}$ 98° bis 101° (Lit. Kp.$_{19}$ 110°). Pl. Nr. 2794, 2796, 2797, m. F., $t=9$, bzw. 3 bzw. 7; Pl. 2795, m.F.C. (Ultraviolett weggefiltert), $t=5$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n=69$.

$\Delta\nu=177$ (7b) ($\pm e$, c, $+b$); 222 (1) (e, c); 286 (2b) ($\pm e$); 339 (8) (k, $\pm e$, c); 396 (10) (k, $\pm e$, c); 498 (12b) (k, i, f, $\pm e$, c); 530 (8b) (k, $\pm e$); 598 (10) (k, $\pm e$, c); 644 (9) (k, $\pm e$, c); 730 (2b) (k, e, c); 790 (1) (k, e); 827 (1) (k, e); 916 (3) (k, e); 958 (0) (e); 1014 (0) (k, e); 1042 (2) (k, e); 1087 (2) (k, e); 1144 (2) (k, e); 1203 (14b) (k, i, e); 1271 (5) (k, e); 1331 (1) (k, e); 1425 (6b) (k, f, e); 2896 (8b) (k, i, e); 2937 (5) (k, i, e); 2964 (5) (k, i, e); 3005 (6) (k, e).

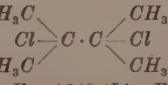
Die Frequenz 498 (12b), die in Analogie zu Dichlor- und Dibrompropan als Doppellinien zu erwarten wäre, ist auch bei kurzer Exposition mit engem Spalt nicht aufzulösen.

6. 1, 1-Dijodäthan $H_3C \cdot CHJ_2$. Darstellung aus gereinigtem Acetylen und rauchender Jodwasserstoffsäure ($d=1{\cdot}96$) in einer Schüttelapparatur. Das Reaktionsprodukt wird von der übrigen Jodwasserstoffsäure getrennt, mit H_2O gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und mit *Hg* entfärbt; hierauf dreimalige Destillation im Vakuum über Kupfer. Kp.$_{12}$ 60° bis 61°; Kp.$_{760}$ 179° bis 180° (Lit. Kp.$_{760}$ 177° bis 179° unter geringer Zersetzung). $n_{D,20} \sim 1{\cdot}673$. Drei Aufnahmen mit der in Nr. 2 erwähnten lichtstarken Anordnung: Alle mit Filter, erst mit weitem Spalt, $t=5$ Minuten, ohne Wechsel; dann $t=9$ Minuten mit einmaligem Substanzwechsel, endlich mit engem Spalt, $t=20$ Minuten und 4 Füllungen. Nach etwa 3 Minuten wurde Verfärbung bemerkbar. $n=24$.

$\Delta\nu=114$ (10) ($\pm e$, $\pm c$, $+b$); 240 (6) (e, c); 294 (6) (e, c); 466 (11) (f, e, c); 552 (8) (e, c); 660 (0) (e); 946 (2b) (e, doppelt?); 1040 (3) (e); 1099 (3) (e); 1162 (00) (e?); 1227 (4) (e); 1372 (0) (e); 1433 (2) (e); 2904 (0) (e); 2965 (0) (e).

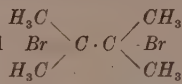
7. 1, 1, 2-Tribromäthan $Br_2HC \cdot CH_2 \cdot Br$ (Heyl). Zweimal destilliert. Kp.$_{60}$ 103·8°; Kp.$_{11}$ 73° (Lit. Kp.$_{11{\cdot}5}$ 73°). $n_{D,18}=1{\cdot}5960$ bis $1{\cdot}600$. Pl. Nr. 2745, m. F., $t=12$; Pl. 2746 bzw. 2747, o. F., $t=7$ bzw. 3; *Ugd* m., *Sp* sst.; $n=76$.

$\Delta\nu=91$ (3?) ($\pm k$); 167 (5) ($+k$, $\pm e$, c); 204 (10) ($\pm k$, i, $+g$, $+f$, $\pm e$, c, $+b$, $+a$); 281 (2) (k, i, e); 337 (4) (k, $\pm e$, c); 421 (3) (k, $\pm e$, c); 524 (3) (k, $\pm e$, c); 560 (7) (k, i, g, f, $\pm e$, c, $+a$); 611 (4) (k, i, $\pm e$, c); 685 (10) (k, i, f, $\pm e$); 771 (00) (e); 882 (3) (k, f, e, c); 1042 (4) (k, g, f, e); 1123 ($^1/_2$) (k, e); 1150 (3) (k, e); 1214 (5) (k, e); 1276 (5) (k, e); 1414 (4) (k, f, e); 2960 (5) (q, k, i, f, e); 3000 (4) (q, k, e).

8. Tetramethyläthylendichlorid  (Heyl). Zweimal mit Aktivkohle aus Alkohol umkristallisiert. Fp. 164° (Lit. Fp. 159°, 160°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 438, $t=47$; F_2 166 bzw. 167, $t=70$ bzw. 108. Schlechtes Streuvermögen, Spektren unvollständig.

[1]) L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123.

$\Delta\nu = 595$ (2) (*k*, *e*); 754 (2) (*k*, *e*); 954 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1130 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1231 (0) (*k*); 1387 (00) (*e*); 1448 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 2762 (00 ?) (*k*); 2935 (3) (*k*, *i*); 2988 (3) (*k*, *i*).

9. Tetramethyläthylendibromid  (Heyl). Zweimal mit Aktivkohle aus Alkohol umkristallisiert. Fp. (unter Zersetzung) 168·5° (Lit. Fp. und Z. ober 140°, bei 169° bis 170°, bei 192°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 437, $t = 50$; F_2 164 bzw. 165, $t = 33$ bzw. 69; schlechtes Streuvermögen, Spektrum unvollständig.

$\Delta\nu = 291$ ($^1/_2$) (*k*); 570 (2) (*e*); 728 (4) (*k*, *i*, *f*, *e*); 968 ($^1/_2$) (*k*); 1109 (4) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1239 ($^1/_2$) (*k*); 1390 (00) (*e*); 1443 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 2728 (00) (*k*); 2926 (3) (*k*, *i*, *e*); 2984 (3) (*k*, *i*, *e*).

10. Isopentan $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot CH_3$. Darstellung durch O. Ballaus: 70 g Isoamyljodid wurden in 110 g Essigsäure gelöst und mit granuliertem Zink zum Sieden erhitzt. Das Isopentan wurde mit der Kolonne abdestilliert, unter Eiskühlung bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt, mit verdünnter Bisulfitlösung und Wasser gewaschen, über *KOH* getrocknet und fünfmal fraktioniert. Kp.$_{760}$ 29·6° (Lit. 29°, 30°). $n_{D,17} = 1{\cdot}3542$. Bisherige Beobachtungen: Weiler[1]), Kohlrausch-Kopper-Seka[2]). Zwei Aufnahmen Nr. 3068; m. F., 3070, o. F. mit normaler Spaltbreite, zwei Aufnahmen 3071, m. F., 3072, o. F., mit verengertem (0·04) Spalt, eine Aufnahme (o. F.) mit dem Zeiß-Spektrograph großer Dispersion; $n = 68$.

$\Delta\nu = 246$ (2, Band) (*e*); 365 (2) ($\pm e$, *c*); 415 (1) (*e*); 440 (1) (*e* ?); 462 (5) (*k*, $\pm e$, *c*); 758 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 763 (7) (*k*, *f*, *e*, *c*); 796 (5) (*k*, *i*, *e*); 909 (4b) (*k*, *f*, *e*); 950 (2) (*k*, *e*); 1012 (2) (*k*, *e*); 1036 (3) (*k*, *e*); 1101 (1) (*k*, *e*); 1142 (2) (*k*, *e*); 1172 (3) (*k*, *e*); 1269 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1337 (3b) (*k*, *e*); 1453 (8sb) (*k*, *e*); 2722 (0) (*k*, *e*); 2735 ($^1/_2$) (*k*); 2757 (1) (*k*); 2855 (5) (*q*, *p*, *k*); 2871 (8) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2876 (3) (*k*); 2907 (8) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2932 (6) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2961 (10) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

Dank dem Umstand, daß mit synthetisch hergestellter frischer Substanz und mit größerer Dispersion gearbeitet wurde, ist das nun erzielte Spektrum reichhaltiger an Einzelheiten.

[1]) J. Weiler, Z. Physik **69** (1931) 586. [2]) K. W. F. Kohlrausch, H. Kopper und R. Seka. S.-B. Akad. Wiss. Wien **141** (1932) 465. Mh. Chem. **61** (1932) 397.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 118: Rotationsisomerie X: Dihalogenäthane.

Von

K. W. F. Kohlrausch und **H. Wittek.**

(212. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.)

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 40.)

Für die Substanzen 1, 2-Dichlor-, Dibrom-, Chlorbrom-, Chlorjodäthan werden die RAMAN-Spektren mit großer Dispersion neuerlich aufgenommen und für die drei erstgenannten der Polarisationszustand bestimmt. Das gesamte nun vorliegende Material über die Schwingungsspektren der Dihalogenäthane wird einer Analyse unterzogen. Es wird gezeigt, daß die Annahme von der Koexistenz der cis- und trans-Form fast alle an den Flüssigkeiten beobachteten Eigentümlichkeiten der Schwingungsspektren nicht nur in bezug auf die Ketten-, sondern auch auf die *CH*-Frequenzen zu erklären imstande ist.

Nachdem der eine von uns[1]) erstmalig darauf verwiesen hatte, daß die für die $C \cdot X$-Bindung ($X =$ Halogen oder SH, SeH) charakteristischen Valenzschwingungen eines monosubstituierten Paraffins $R \cdot CH_2 \cdot X$ stets und nur dann verdoppelt oder vervielfacht auftreten, wenn durch die sogenannte freie Drehbarkeit um eine $C \cdot C$-Einfachbindung die Molekülkette verschiedene Raumformen annehmen kann, und nachdem weiter die Gültigkeit dieser Aussage auch für die Spektren der Alkylidenchloride $R \cdot CH \cdot Cl_2$ nachgewiesen worden war[2]), wurde in der letztgenannten Arbeit der in bezug auf die Ausbildung von Rotationsisomeren besonders interessante Fall der Dihalogenäthane $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ kurz diskutiert. — Zur Vervollständigung des Beobachtungsmateriales wurden dann Polarisations- und Ultrarotmessungen angeregt, die von CHENG[3]) bzw. CHENG-LECOMTE[4]) ausgeführt wurden; die Ergebnisse dieser sowie eigener systematischer Untersuchungen der RAMAN-Spektren von Vierer-

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 61. [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Mh. Chem. **65** (1935) 185. [3]) H. C. CHENG, J. Chim. physique **32** (1935) 715. [4]) H. C. CHENG und J. LECOMTE, C. R. Acad. Sci. Paris **201** (1935) 50. J. Physique Radium **6** (1935) 477.

ketten wurden zu einer eingehenden Diskussion[1]) der zum Kettenspektrum gehörigen Frequenzen verwertet und dabei nachgewiesen, daß im flüssigen Zustand Sessel- und Wannenform nebeneinander existieren. Diese Ergebnisse wurden von CHENG-LECOMTE im wesentlichen unverändert übernommen. Weitere experimentelle Beiträge zu diesem Problem wurden insbesondere von MIZUSHIMA[2]) und Mitarbeitern geliefert, die die RAMAN-Spektren einiger fester Dihalogenäthane untersuchten und zeigten, daß die Spektren in diesem Falle nur die zur trans-Form gehörigen Linien aufweisen. Ihre Auslegung des ganzen Sachverhaltes ist allerdings eine andere, worauf aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

Immerhin erschien es notwendig, die Analyse der Spektren, die sich bisher auf die Deutung der Kettenfrequenzen beschränkte, auch auf die der *CH*-Frequenzen auszudehnen. Ein diesbezüglicher Versuch wurde mittlerweile von WU[3]) unternommen; leider ist uns

Tabelle 1. 1, 2-Dichloräthan (RAMAN-Spektrum).

TRUMPY	K. Y.	CHENG	ANANTH.	MIZ.	Graz	Mittel
—	125 (3)	—	123 (4 b, *dp*)	125 (5 b)	124 (5 b)	124 (5 b, *dp*)
260 (½, *p*?)	265 (2)	264 (1, 0·52)	263 (2, *p*)	265 (5)	263 (3, 0·30)	264 (4, *p*)
300 (5, 0·32)	301 (7)	298 (5 b, 0·30)	302 (8, *p*)	300 (8)	303 (20, 0·27)	301 (10, *p*)
410 (1, 0·87)	410 (3)	410 (1, 0·91)	411 (1, *dp*)	411 (5)	414 (5, (0·75)	410 (4, *dp*)
—	—	—	—	—	454 (00)	454 (00)
651 (10, 0·18)	652 (9)	653 (8, 0·16)	654 (10, *p*)	654 (8)	657 (20, 0·19)	653 (12, *p*)
672 (1, *dp*?)	675 (4)	676 (2, *dp*)	675 (3, *dp*)	677 (6 b)	679 (5 b, *p*?)	676 (5 b, *dp*?)
754 (12, 0·29)	751 (12)	749 (12, 0·41)	754 (15 b, *p*)	754 (10 b)	758 (20 b, 0·25)	753 (15, *p*)
880 (0)	875 (1)	879 (½, 0·76)	880 (1, *dp*)	881 (4)	887 (3, 0·83)	881 (3, *dp*)
940 (3, 0·50)	942 (2)	940 (1, 0·17)	940 (2, *p*)	943 (5)	947 (4, 0·45)	943 (5, *p*)
—	—	991 (00)	—	982 (2)	994 (00)	991 (1)
—	—	1022 (0, 0·83)	—	1032 (1)	1033 (2)	1032 (1, *dp*?)
—	1048 (2)	1047 (½, 0·55)	1052 (1, *p*)	1052 (4)	1058 (3, 0·64)	1054 (3, *p*)
—	1143 (½)	1141 (0, 0·89)	1144 (½, *dp*)	1145 (3)	1142 (½), 1·11)	1143 (1, *dp*)
—	1205 (2)	1204 (1, 0·36)	1206 (1, *dp*)	1207 (5)	1206 (5, 0·36)	1207 (5, *p*)
—	1260 (2)	1264 (00, 0·58)	1262 (1, *dp*)	1264 (3)	1262 (2, 1·00)	1263 (2, *dp*)
—	1303 (4)	1300 (3, 0·29)	1302 (3, *p*)	1304 (3)	1302 (6, 0·44)	1302 (5, *p*)
—	1429 (4 b)	1426 (2, 0·87)	1429 (3, *dp*)	1429 (6)	1429 (5 b, 0·85)	1428 (5 b, *dp*)
1440 (3 b, 0·85)	—	1441 (½)	1440 (½, *dp*)	1445 (4 b)	1444 (3)	1442 (3, *dp*)
—	—	—	2844 (1)	2844 (3)	2847 (2 b)	2845 (2 b)
—	2871 (1)	—	2872 (1, *p*)	2874 (4)	2877 (3, *p*)	2873 (3, *p*)
2953 (15, 0·15)	2956 (10)	2953 (8, 0·08)	2956 (12 b, *p*)	2957 (10)	2958 (15, 0·15)	2956 (12, *p*)
3000 (3, 0·85)	3001 (5)	2998 (½, *dp*)	3002 (4 b, *dp*)	3005 (8 b)	3002 (6)	3002 (6 b, *dp*)

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und GR. PRINZ YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 274. [2]) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, SH. NOZIRI, K. KOZIMA usw., Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **29** (1936) 63, 111, 188; **36** (1939) 281. Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 182. [3]) TA-YOU-WU, J. chem. Physics **7** (1939) 965.

Tabelle 2. 1, 2-Chlorbromäthan (RAMAN-Spektrum).

K. Y.	MIZ.	CHENG	Graz	Mittel
105 (2b)	—	—	108 ($^1/_2$)	106 (2)
201 (1b)	205 (1)	211 ($^1/_2$, 0·48)	208 ($^1/_2$, *p*)	206 (1, *p*)
255 (10)	249 (10)	246 (8, 0·40)	249 (8, 0·31)	250 (10, *p*)
—	—	—	300 (0)	300 (0)
386 (3)	386 (3)	386 (1, 0·88)	386 (3, 1·06)	386 (3, *dp*)
567 (9)	566 (9)	568 (8, 0·27)	568 (8, 0·19)	567 (9, *p*)
629 (9)	630 (8)	630 (8, 0·37)	634 (8, 0·37)	631 (8, *p*)
666 (6)	666 (5)	662 (2, *dp*)	667 (3b, 0·41)	665 (5, *p*?)
725 (10b)	724 (14b)	720 (15b, 0·44)	729 (10b, 0·28)	724 (12b, *p*)
—	—	—	758 (0)	758 (0)
[870 (1)]	857 ($^1/_2$)	852 ($^1/_2$, 0·76)	859 ($^1/_2$)	856 ($^1/_2$, *dp*?)
918 (2)	919 (2)	919 (1, 0·43)	922 (1b, *p*)	920 (2, *p*)
963 (0)	—	—	967 (0)	965 (0)
1022 (0)	1019 (00)	1020 ($^1/_2$)	1025 (0)	1021 (0)
1053 (3)	1052 (3)	1048 (2, 0·92)	1054 (3, 0·94)	1052 (3, *dp*)
1131 (0)	1130 ($^1/_2$)	1118 (00, 0·93)	1120 (0, *dp*)	1120 (0, *dp*)
1188 (0)	1178 ($^1/_2$)	1182 ($^1/_2$, 0·63)	1182 (1 / 3 } 0·74)	1182 (1, *p*)
1197 (2)	1200 (2)	1198 (2, 0·44)	1202	1199 (2, *p*)
1259 (2)	1256 (2)	1256 (1, 0·70)	1254 (2)	1256 (2, *p*?)
1284 (5)	1283 (11)	1284 (4, 0·40)	1283 (5, 0·38)	1283 (4, *p*)
—	—	—	1298 (0)	1298 (0)
1346 (0)	1345 (00)	—	—	1345 (00)
—	—	1419 (1, 0·76)	1418 (1)	1418 (1, *p*?)
1435 (3b)	1425 (3b)	1435 (3, 0·91)	1429 (1 / 1 } 0·85)	1429 (3, *dp*)
—	—	—	1442	1442 (1, *dp*)
2861 (2)	2863 (2)	—	2861 (0)	2862 (2)
—	—	—	2949 (2)	2949 (2)
2963 (10)	2962 (10b)	2956 (4 sb, 0·08)	2962 (5, *p*)	2961 (10, *p*)
—	—	—	2971 (2)	2971 (2)
—	—	—	2993 (2)	2993 (2)
—	—	3008 ($^1/_2$ / $^1/_2$ } *dp*)	3005 (2)	3006 (2, *dp*)
3012 (3b)	3010 (2b)	3036	3013 (2)	3013 (2, *dp*)

die Arbeit im Original derzeit nicht zugänglich und wir können daher die Gründe für sein Vorgehen im einzelnen nicht beurteilen. Wohl aber ist uns das Zuordnungsergebnis aus einer eben erschienenen Monographie[1]) bekannt: In bezug auf die Kettenfrequenzen schließt es sich an unsere seinerzeitige (KOHLRAUSCH-YPSILANTI) Auslegung an; in bezug auf die *CH*-Deformationsfrequenzen im Bereich von etwa 700 bis 1500 erscheint es uns jedoch unbefriedigend und verbesserungsbedürftig.

Um die experimentellen Grundlagen der Diskussion möglichst zu vervollständigen bzw. zu sichern, haben wir erstens das RAMAN-Spektrum des festen und des in Äther gelösten Dijodäthans auf-

[1]) TA-YOU-WU, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules. Peking 1939. 335 Seiten.

Tabelle 3. 1, 2-Dibromäthan. (RAMAN-Spektrum.)

TRUMPY	CHENG	ANANTH.	MIZ.	HEMPT.	Graz	Mittel
—	—	92 (2 b, *dp*)	91 (2 b)	—	82 (2 b)	89 (2 b, *dp*)
189 (8, 0·29)	187 (10 b, 0·50)	189 (10, *p*)	190 (10)	189 (10)	190 (10, 0·30)	189 (10, *p*)
—	235 ($^1/_2$, 0·55)	228 (1 b, *p*)	231 (3)	—	231 ($^1/_2$)	231 (1 b, *p*)
—	—	320 (0)	325 (1)	—	324 (0)	323 (0)
—	356 (1, 0·86)	358 (2, *dp*)	355 (5)	356 (2)	356 (3, 0·88)	355 (3, *dp*)
—	—	470 (0)	469 (1)	—	466 (0)	468 (0)
—	—	—	—	—	519 (0)	519 (0)
554 (3, 0·07)	552 (5, 0·19)	551 (8, *p*)	551 (8)	552 (3)	551 (8, 0·17)	552 (8, *p*)
—	583 (2, *dp*)	580 (2 b, *dp*)	583 (6 b)	581 (1)	582 (2 b, 0·40)	583 (2 sb, *dp*)
657 (20, 0·33)	658 (15 sb, 0·43)	659 (15 b, *p*)	660 (10 b)	660 (12)	661 (15 sb, 0·25)	660 (15 sb, *p*)
—	—	790 (0)	—	—	785 (00)	787 (00)
—	—	834 ($^1/_2$, *dp*)	836 (2)	—	840 (0)	838 ($^1/_2$, *dp*?)
—	—	895 (1, *p*)	899 (3)	898 (1)	902 ($^1/_2$ b, *p*)	899 (1 b, *p*)
—	897 (1, 0·44)	930 (1 b, *p*)	933 (2)	931 ($^1/_2$)	935 (0)	932 ($^1/_2$, *p*)
—	934 ($^1/_2$, 0·50)	—	1019 (1)	—	1025 (0)	1022 (0)
—	—	1051 (6, *dp*)	1053 (9)	1053 (5)	1052 (6, 0·88)	1052 (6, *dp*)
1048 (2, *dp*?)	1047 (4, 0·85)	1086 (00)	1091 (1)	1091 ($^1/_2$)	1106 (0, *dp*?)	1097 (0, *dp*)
—	1098 (0, 0·89)	1169 ($^1/_2$, *dp*)	1169 (3)	—	1168 (0)	1168 (0, ?)
—	1165 (0, 0·56)	1187 (0, *dp*)	—	—	1185 ($^1/_2$)	1186 ($^1/_2$, *dp*)
—	—	—	—	—	1238 ($^1/_2$ b)	1238 ($^1/_2$ b)
—	—	1256 (10 b, *p*)	1255 (10 b)	1255 (4)	1255 (10, 0·33)	1254 (10, *p*)
1252 (9, 0·38)	1251 (10 b, 0·59)	1295 (1, *p*)	1276 (3)	—	1272 (1)	1275 (1, ?)
—	1272 (1, *dp*)	1419 (1, *dp*)	1419 (3)	1420 (1)	1415 (2)	1418 (2, *dp*)
—	1419 ($^1/_2$, 0·75)	1436 (2, *dp*)	1440 (5)	1440 (2)	1438 (3 b, 0·80)	1438 (3 b, *dp*)
1440 (2, 0·7?)	1434 (2, 0·86)	2852 (1, *p*)	2859 (4)	2858 ($^1/_2$)	2859 ($^1/_2$)	2859 (1, *p*)
—	—	2950 (6, *p*)	2953 (8)	2956 (2)	2953 (5)	2952 (5, *p*)
2950 (8, 0·15)	2950 (2, 0·22)	2970 (8, *p*)	2972 (10)	2972 (3)	2971 (8, 0·17)	2970 (8, *p*)
2968 (8, *dp*)	2965 (8 b, 0·08)	3012 (2 b, *dp*)	3013 (4 b)	3005 (2)	3018 (4 b)	3013 (4 b, *dp*)
—	3012 (1 b, *dp*)					

genommen[1]); zweitens mit der Zeißapparatur größter Dispersion (Försterlings Dreiprismensatz, längstbrennweitige Kamera) die Raman-Spektren von Dichlor-, Dibrom-, Chlorbrom-, Chlorjodäthan aufgenommen, um gegebenenfalls Linienaufspaltungen feststellen zu können; drittens die Polarisationsmessungen an Dichlor-, Dibrom-, Chlorbromäthan wiederholt.

Die Versuchsergebnisse sind, zum Teil zusammen mit den wichtigsten bisher erhaltenen, in den Tabellen 1 bis 3 angegeben.

Zu den Tabellen 1 bis 3 ist zu bemerken: Die Polarisationsmessungen von Trumpy[2]), Cheng (loc. cit.) und von uns sind quantitativ, die von Ananthakrishnan[3]) nur qualitativ, da bei seiner Methode das Verhältnis der Linienintensitäten im σ- und π-Spektrum nicht objektiv gemessen, sondern nur subjektiv geschätzt wird. Miz = Mizushima und Mitarbeiter (loc. cit.); K.Y. = Kohlrausch-Ypsilanti (loc. cit.); Hempt = Hemptinne-Velghe[4]); in den mit „Graz" überschriebenen Spalten sind unsere Neumessungen eingetragen. Bei Dibromäthan wird von Mizushima auch eine von *Hge* erregte Frequenz 132 (1) angegeben; da diese Linie aber mit *Hgf* — 189 (10) zusammenfällt und da sie von *Hgk* erregt nicht auftritt, ist die Raman-Frequenz 132 nur durch den Befund gestützt, daß beim Übergang zum festen Zustand zwar 189 mit der Intensität 7, nicht aber *f* — 189 vorkommt. Der Schluß, daß *f* — 189 auch im Flüssigkeitsspektrum sehr schwach ist oder fehlt und die zugehörige verschobene Frequenz als *e* — 132 zu deuten ist, ist allerdings wenig sicher.

Der Vergleich der von verschiedenen Autoren erhaltenen ϱ-Werte ist im allgemeinen nicht unbefriedigend; im einzelnen treten allerdings manchmal Abweichungen auf, die zeigen, wie wenig man bei dieser Methodik berechtigt ist, von einer Präzisionsmessung zu sprechen. Zwei bedenkliche Unstimmigkeiten müssen aber hervorgehoben werden. Die erste betrifft die Frequenz 583 in Dibromäthan, die von Cheng und Ananthakrishnan als *dp* angegeben wird, während wir als Mittel aus 4 Aufnahmen $\varrho = 0{\cdot}40$ (Einzelwerte: 0·45, 0·29, 0·51, 0·73) finden. Die zweite bezieht sich auf die Linie 1269 in Dichloräthan, die Cheng zum Unterschied von Ananthakrishnan und uns als polarisiert angibt.

[1]) L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 159. [2]) B. Trumpy, Z. Physik **93** (1935) 624; **98** (1936) 672. [3]) R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. **5** (1937) 285. [4]) M. de Hemptinne und C. Velghe, Physica **5** (1938) 958.

Vergleicht man die ϱ-Werte, die von uns für Linien gefunden wurden, die zufolge der Analyse (vgl. weiter unten) zu gleichen Schwingungsformen verschiedener Moleküle gehören, und daher von ungefähr gleicher Größe zu erwarten sind, so ist auch in dieser Hinsicht das Ergebnis im allgemeinen zufriedenstellend:

	ω_3'	ω_5	ω_2	ω_2'
ClCl:	301 (10) 0·27;	410 (5) 0·75;	653 (12) 0·19;	753 (15) 0·25
ClBr:	250 (10) 0·31;	386 (3) 1·06;	567 (9) 0·19;	724 (12) 0·28
BrBr:	189 (10) 0·30;	355 (3) 0·88;	552 (8) 0·17;	660 (15) 0·25

	γ_4'	γ_1'	δ
ClCl:	1054 (3) 0·64;	1302 (6) 0·44;	1442 (4) 0·85
ClBr:	1052 (3) 0·94;	1283 (4) 0·38;	1435 (1) 0·85
BrBr:	1052 (6) 0·88;	1254 (10) 0·33;	1438 (3) 0·80

Auffällig ist, daß die einzige stärkere Abweichung, nämlich der zu kleine ϱ-Wert für $\gamma_4' = 1054$ in Dichloräthan, auch bei den anderen Beobachtern auftritt.

In bezug auf die vorzunehmende Zuordnung lassen wir uns einerseits von den Auswahlregeln, andererseits von der Erwartung für die Frequenzhöhen leiten. Eine solche Erwartung kann man für die Kettenfrequenzen aussprechen, wenn man dieselben unter vernünftigen Annahmen mit den für Valenzkraftsysteme gültigen Formeln (S.R.E. II, S. 67/68) berechnet; für die *CH*-Frequenzen erhält man eine Erwartung, wenn man die zugehörigen Schwingungsformen ermittelt und diese mit denen der Methylenderivate, deren Frequenzen bekannt sind, vergleicht.

a) Die Auswahlregeln: Die Abzählung für die trans- und cis-Form des achtatomigen Moleküles $C_2H_4X_2$ ergibt:

trans-Form (C_{2h})	Kette	*CH*	cis-Form (C_{2v})
Klasse $A_g(p, ia)$	$\omega_1\ \omega_2\ \omega_3$	$\gamma_1\ \delta_1\ \nu_1$	Klasse $A_1(p, a)$
Klasse $A_u(v, a)$	ω_6	$\gamma_2\ \delta_2\ \nu_2$	Klasse $A_2(dp, ia)$
Klasse $B_u(v, a)$	$\omega_4\ \omega_5$	$\gamma_3\ \delta_3\ \nu_3$	Klasse $B_1(dp, a)$
Klasse $B_g(dp, ia)$		$\gamma_4\ \delta_4\ \nu_4$	Klasse $B_2(dp, a)$

Die zugehörigen Schwingungsformen sind schematisch in Abb. 1 und 2 zusammengestellt.

b) Die Erwartung für die Kettenfrequenzen: Trenkler hat (vgl. Kohlrausch-Ypsilanti, loc. cit.) die ebenen Frequenzen der

trans- und cis-Kette C_2X_2 für $X=(CH_3)\,X=(Cl)$, $X=(Br)$ mit folgenden Modellkonstanten berechnet: $f(C\cdot C)=3{\cdot}27$; $d(\measuredangle XCC)=0{\cdot}4$; $\measuredangle XCC=110°$; $m(CH_2)=14$; $r(C\cdot C)=1{\cdot}54$; ferner:

$f(C\cdot X)=4{\cdot}31\cdot10^5$	$m_x=15$	$r(C\cdot X)=1{\cdot}54\cdot10^{-8}$	für $X=CH_3$
3·12	36	1·82	$X=Cl$
2·61	80	1·95	$X=Br$

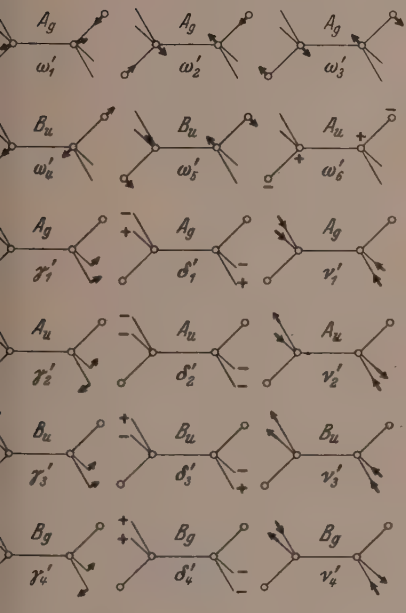


Abb. 1. Schematisierte Schwingungsformen des Modelles für trans-$C_2H_4X_2$.

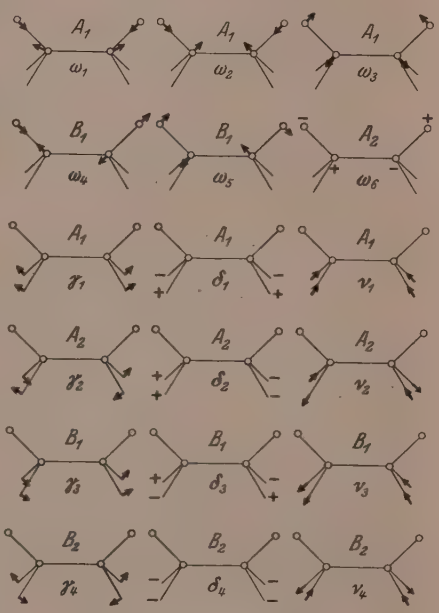


Abb. 2. Schematisierte Schwingungsformen des Modelles für cis-$C_2H_4X_2$.

Es ergaben sich die Frequenzen:

trans-Form				cis-Form			
für	$X=CH_3$	Cl	Br	für	$X=CH_3$	Cl	Br
ω'_1	1079	954	942	ω_1	1092	945	933
ω'_2	836	687	567	ω_2	914	850	794
ω'_3	213	130	84	ω_3	374	255	170
ω'_4	1064	857	739	ω_4	1007	728	612
ω'_5	489	388	321	ω_5	307	240	213

c) Die Erwartung für die CH-Frequenzen: Vergleicht man das Verhalten der Methylengruppen CH_2 bei den Schwingungsformen der γ, δ, ν-Frequenzen in Abb. 1 und 2 mit dem Verhalten der CH_2-Gruppe in den Methylenderivaten X_2CH_2 (vgl. WAGNER[1]), Mitteilung 107, Abb. 4), so erkennt man:

Die δ'_2, δ_2- und δ'_4, δ_4-Schwingungen entsprechen bei WAGNER ω_7; Frequenzhöhe 700 bis 800 (ss, m).

Die γ'_2, γ_2- und γ'_4, γ_4-Schwingungen entsprechen bei WAGNER ω_5; Frequenzhöhe 1000 bis 1200 (s, s).

Die γ'_1, γ_1- und γ'_3, γ_3-Schwingungen entsprechen bei WAGNER ω_8; Frequenzhöhe 1100 bis 1300 (m, m).

Die δ'_1, δ_1- und δ'_3, δ_3-Schwingungen entsprechen bei WAGNER ω_2; Frequenzhöhe 1350 bis 1450 (st, m).

Die ν'_1, ν_1- und ν'_3, ν_3-Schwingungen entsprechen bei WAGNER ω_1; Frequenzhöhe 2960 (st, ?).

Die ν'_2, ν_2- und ν'_4, ν_4-Schwingungen entsprechen bei WAGNER ω_6; Frequenzhöhe 3040 (st, ?).

Die erste Angabe in den Klammern bezieht sich auf die RAMAN-, die die zweite auf die Ultrarotintensität. Es ist nicht einzusehen, warum die CH_2-Frequenzen in den Äthylenderivaten in anderen Frequenzbereichen liegen sollten, wie in den Methylenderivaten. Natürlich werden sich Einflüsse bemerkbar machen, die auf die Unterschiede in cis- und trans-Stellung und auf die Gleichheit oder Ungleichheit der Phase, in der die zwei CH_2-Gruppen schwingen, zurückgehen. Aber es ist von vornherein nicht anzunehmen, daß dies die Größenordnung der Frequenzen ändert. Der Versuch, die Zuordnung mit dieser Erwartung in Übereinstimmung zu bringen, bewirkt den Unterschied zwischen unserer Auslegung der Spektren und der von WU gegebenen.

Unsere Zuordnung ist in Tabelle 4 durchgeführt; diese enthält erstens die RAMAN-Frequenzen und (soweit bekannt) deren Polarisationszustand, ferner die Ultrarotfrequenzen (an den mit ○ bezeichneten Stellen fehlt die Beobachtung), sowie die Kennzeichnung (Fettdruck) jener Frequenzen, die auch im RAMAN-Spektrum der festen Substanz beobachtbar bleiben. In Spalte I sind die von MIZUSHIMA (loc. cit.) bzw. HEMPTINNE-VELGHE (loc. cit.) am schweren Dibromäthan gemessenen RAMAN-Frequenzen angegeben, ihre Einordnung in das übrige System bereitet stellenweise Schwierigkeiten und ist wenig

[1]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69.

Zuordnung	I $C_2D_4Br_2$ Ra	II $Br \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Br$ Ra	II Ur	III $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Br$ Ra	III Ur	IV $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Cl$ Ra	IV Ur	V $Cl \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot J$ Ra	V Ur	VI $J \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot J$ Ra	VI Ur
ω_6	85 (1)	89 (2, *dp*)	0	106 (2, —)	0	124 (5, *dp*)	0	95 (1)	0	—	0
ω_3	—	132? (1)	0	206 (1, *p*)	0	264 (4, *p*)	0	184 (4)	0	—	0
ω'_3	**188** (10)	**189** (10, *p*)	0	**250** (10, *p*)	0	**301** (10, *p*)	0	230 (8)	0	**131** (5)	0
ω_5	318 (1)	355 (3, *dp*)	0	386 (3, *dp*)	0	410 (4, *dp*)	0	366 (2)	0	—	0
ω_2	516 (5)	552 (8, *p*)	551 (3)	567 (8, *p*)	568 (4)	653 (12, *p*)	656 (4)	510 (5)	0	440 (3)	0
ω_4	527 (2)	583 (2, *dp*)	583 (3)	631 (8, *p*)	630 (4)	676 (5, *dp*)	675 (2)	575 (10)	576 (3)	496 (0)	0
ω'_4	—	—	651 (4)	665 (5, *p*?)	668 (3)	—	707 (4)	658 (2)	657 (3)	—	635 (5)
ω'_2	**607** (10)	**660** (15, *p*)	—	**724** (12, *p*)	724 (3)	**753** (15, *p*)	—	706 (12)	702 (3)	**588** (10)	—
d'_2	—	—	730 (4)	758 (0; —)	756 (1)	—	759 (1)	746 (00)	740 (1)	—	724 (5)
d_4	710 (0)	838 ($^1/_2$, *dp*?)	834 (4)	856 ($^1/_2$, *dp*?)	858 (4)	881 (3, *dp*)	878 (5)	820 (0)	817 (6)	—	777 (5)
ω_1	822 (0)	899 (1, *p*)	896 (3)	920 (2, *p*)	917 (3)	943 (5, *p*)	937 (3)	906 (0)	895 (1)	842 (3)	840 (1)
ω'_1	—	**932** ($^1/_2$, *p*)	—	965 (0, —)	—	**991** (1, —)	—	957 (00)	—	**925** ($^1/_2$)	—
γ'_2	—	—	998 (1)	—	1003 (1)	—	991 (1)	—	—	—	—
γ_4	—	1022 (0, —)	—	1021 (0, —)	—	1032 (1, *dp*)	—	1029 (00)	—	—	—
γ'_4	907 (3)	**1052** (6, *dp*)	—	**1052** (3, *dp*)	—	**1054** (3, *p*)	—	1044 (2)	—	**1038** (3)	—
γ'_3	—	—	1069 (2)	—	1090 (1)	—	1092 (1)	—	1030 (3)	—	1036 (3)
γ_3	—	1097 (0, *dp*)	—	1120 (0, *dp*)	—	1143 (1, *dp*)	—	1103 (0)	—	—	—
γ_2	—	1186 ($^1/_2$, *dp*)	1191 (3)	1199 (2, *p*)	1201 (3)	1207 (5, *p*)	—	1160 (4)	—	1158 (1)	—
γ_1	—	1238 ($^1/_2$, —)	—	1256 (2, *p*?)	—	1263 (2, *dp*)	—	1231 (0)	—	—	—
γ_3	—	**1254** (10, *p*)	—	**1283** (4, *p*)	—	**1302** (5, *p*)	—	1270 (4)	—	**1208** (4)	—
γ'_1	**992** (10)	1418 (2, *dp*)	1422 (2)	1418 (1, *dp*)	1428 (2)	1428 (5, *dp*)	1428 (2)	—	1412 (3)	—	1400 (3)
$d_1\ d_3$	1154 (4)	**1438** (3, *dp*)	—	**1435** (3, *dp*)	—	**1442** (3, *dp*)	—	1435 (1)	—	**1417** (4)	—
$d'_1\ d'_3$	1182 (3)	**2970** (8, *p*)	0	**2961** (10, *p*)	0	**2956** (12, *p*)	0	2966 ($^1/_2$)	0	**2953** (4)	0
ν'_1	**2183** (5)	**3013** (4, *dp*)	0	**3006** (2, *dp*)	0	**3002** (6, *dp*)	0	3010 (0)	0	**2999** ($^1/_2$)	0
ν'_4	2263 (3)										
nicht zugeordnet		231 (1 b, *p*)	0	300 (0, —)	0	454 (00, —)	0	601 (00)	—	726 (00)	
		323 (0, —)	0	1182 (1, *p*)	—		818 ($^1/_2$)		1132 (3)		1128 (5)
		468 (0, —)	0	1298 (0, —)	—		—				
		519 (0, —)	0	1345 (00, —)	—		—				
		787 (00, —)	770 (1)	2862 (2, —)	0	2845 (2 b, —)	0				
	1015 (1)	1168 (0, ?)	—	2949 (2, —)	0	2873 (3, *p*)	0				
		1275 (1, ?)	—	2971 (3, —)	0						
		2859 (1, *p*)	0	2993 (2, —)	0						
		2952 (5, *p*)	0	3013 (2, *dp*)	0						

gesichert. Die Spektren in Spalte V und VI sind wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanzen weniger vollständig; überdies wurde für das Spektrum des homogenen flüssigen Dijodäthans jenes der in Äther gelösten Substanz eingesetzt.

Von den im Frequenzgebiet unter 1500 cm^{-1} für zwei Molekülformen insgesamt — sei es im RAMAN- oder Ultrarotspektrum — zu erwartenden 28 Frequenzen sind nach Tabelle 4 bis auf 5 alle beobachtet und zugeordnet. Zu den nicht erfaßten Frequenzen gehört zunächst ω_6', das in Absorption auftreten sollte, jedoch außerhalb des ausgemessenen Bereiches liegt; in Chlorbrom- und Chlorjodäthan sollte ω_6' auch in Streuung beobachtbar sein; vielleicht entspricht ihm die nicht zugeordnete unsichere Frequenz 300 in Spalte III. Daß nicht alle $\gamma(CH)$- und $\delta(CH)$-Frequenzen beobachtet wurden, kann auf Frequenzgleichheit verschiedener Schwingungsformen, auf zu geringe Aktivität oder auf zu geringes Auflösungsvermögen (insbesondere bei der Absorptionsmessung zurückgeführt werden.

Andererseits fand eine Reihe meist schwacher Frequenzen hauptsächlich deshalb keine Erklärung, weil sie nicht systematisch in allen Derivaten auftreten. So könnten die in Dibrom- und Dijodäthan beobachteten RAMAN-Frequenzen 787 und 726 als δ_2 bzw. δ_2' gedeutet werden; andere lassen sich vielleicht als Obertöne erklären, so insbesonders $2850 = 2 \cdot 1425$.

Was die Erfüllung der hinsichtlich der Auswahlregeln zu stellende Erwartung anbelangt, so sei daran erinnert, daß diese in den unsymmetrischen Dihalogenäthanen (Spalte II und IV) geändert sind; dies wird sich vor allem auf die Schwingungen der unsymmetrisch gewordenen Kette auswirken, die nun sowohl für die cis- als trans-Form alle RAMAN- und Ultrarot-aktiv werden und, soweit sie eben sind, keine Depolarisation mehr aufweisen sollten. Diese Forderungen sind im allgemeinen erfüllt, nur wurde ω_5 in III als depolarisiert gemessen und bei ω_1' fehlt in III und V die Ultrarotfrequenz. — Hinsichtlich der γ- und δ-Frequenzen, deren Auswahlregeln wahrscheinlich weniger empfindlich gegen die Unsymmetrie in der Kette sein werden, ist zunächst auf den schon weiter oben erwähnten Widerspruch zu verweisen, daß γ_4' in IV von allen Autoren als polarisiert gemessen wurde. Ferner ergeben sich Schwierigkeiten bei den δ-Frequenzen um 1430; doch dürfte es sich hier um Überdeckungen nahe benachbarter Linien handeln, so daß wegen des zu geringen Auflösungsvermögens weder die Aussagen der Polarisations- noch die der

Ultrarotmessung von entscheidendem Wert sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse im Gebiet der *CH*-Valenzfrequenzen.

Beim Überblick über das Gesamtergebnis kommt man trotz aller dieser meist geringfügigen und in Vielliniенspektren vielleicht unvermeidlichen Unstimmigkeiten doch zu dem Schluß, daß die Annahme von der Koexistenz der cis- und trans-Form die an den flüssigen Dihalogenäthanen beobachteten Eigentümlichkeiten der Schwingungsspektren sowohl hinsichtlich der Ketten- als hinsichtlich der *CH*-Frequenzen so gut zu beschreiben imstande ist, daß ein ernstlicher Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme kaum mehr bestehen kann.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (H. W.) zu danken.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral[1]).

Von

H. Klug und **H.-J. Schumacher.**

(Eingegangen am 2. 7. 40.)

Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral wurde zwischen 70° und 90° C untersucht. Als Reaktionsprodukte entstehen vorwiegend CO, HBr, CCl_3Br, $COBr_2$ und $CHCl_3$. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, die bei 90° C, einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}5 \cdot 10^{13}\ h\nu/cm^3 \cdot sec$ und Drucken des Chlorals und Broms von 100 mm Hg eine Quantenausbeute von etwa 120 Molekülen/$h\nu$ besitzt. Der Temperaturkoeffizient je 10° Temperaturerhöhung beträgt 1·57. Die Geschwindigkeit der CO-Entwicklung zu Beginn der Reaktion, also bei Abwesenheit von $CHCl_3$, CCl_3Br und HBr, folgt der Gleichung

$$\frac{d[CO]}{dt} = k[J_{abs.}]^{1/2}[CCl_3CHO].$$

Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt und die Teilreaktionen diskutiert.

Im Verlauf von systematischen Untersuchungen über die Lichtreaktionen der Halogene mit aliphatischen Verbindungen, die mit dem Zwecke durchgeführt wurden, den Mechanismus dieser photochemischen Reaktionen festzustellen, hatten Alexander und Schumacher[2]) die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Chloral untersucht.

Die folgende Arbeit befaßt sich mit der Kinetik der Reaktion zwischen Brom und Chloral.

Die Apparatur.

Bei Untersuchungen derartiger Reaktionen hatte sich eine Apparatur bewährt, die bereits von Müller und Schumacher[3]) beschrieben worden ist. Die hier verwendete Apparatur war dieser weitgehend ähnlich.

Als Reaktionsgefäß diente ein solches aus Quarz von zylindrischer Form (Länge 3·4 cm, Durchmesser 7·7 cm, Inhalt einschließlich der Zuleitungen 159·5 cm^3) mit planen aufgeschmolzenen Stirnwänden.

Die Reaktion konnte, da sie unter Druckzunahme verläuft, manometrisch verfolgt werden. Es erwies sich jedoch als notwendig,

[1]) D 30. [2]) W. A. Alexander und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 57. [3]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 455; (B) **39** (1938) 352.

außerdem noch chemische Analysen der Reaktionsprodukte durchzuführen.

Belichtet wurde mit einer Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in end-on-Stellung brannte und mit 2·95 A bei 136 Volt belastet wurde. Mit Hilfe geeigneter Linsen und Blenden und den Filtern BG 19 (2 mm), BG 17 (3 mm), BG 12 (2 mm), GG 3 (2 mm) von Schott u. Gen., Jena, wurde ein homogenes, schwach konvergentes Strahlenbündel der Wellenlänge 436 mμ ausgesondert. Die Filter BG 19 (2 mm) und BG 17 (3 mm) dienten zur Absorption der Wärmestrahlung.

Die Lichtintensität wurde mit einer Flächenthermosäule (Fläche 38·3 cm^3), die gegen eine Kohlefadenlampe des Bureau of Standards, Washington, D.C., geeicht war, gemessen. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß eintretenden Lichtes betrug $6 \cdot 10^{15}\ h\nu$/sec.

Darstellung und Reinigung der Gase.

Das Chloral war reinstes Produkt von Kahlbaum. Es wurde zunächst bei Atmosphärendruck (K.P. 96·5°) destilliert, dann noch einige Male bei kleinen Drucken unter Luftausschluß zur Trocknung über Phosphorpentoxyd geleitet und schließlich noch zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert.

Brom wurde, wie bei Müller und Schumacher[1]) beschrieben, gereinigt.

Bromwasserstoff wurde aus 67%iger Bromwasserstoffsäure hergestellt, die durch Destillation über Phosphorpentoxyd vom Wasser und dann durch mehrmalige fraktionierte Destillation von Luft und Brom befreit wurde.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge hergestellt. Er wurde durch erhitzten Palladiumasbest geleitet und so von mitgerissenem Wasserstoff befreit und hierauf mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Das Trichlorbrommethan wurde durch Behandeln von Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumbromid bei Zimmertemperatur dargestellt und, wie bei Vesper und Rollefson[2]) beschrieben, gereinigt und destilliert.

Das Trichloracetylbromid wurde aus Trichloressigsäure durch Umsetzung mit Phosphortribromid erhalten und mehrere Male fraktioniert destilliert (K.P. = 143° C).

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, dann über erhitztes Kupfer und schließlich durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geleitet.

Das Kohlendioxyd wurde aus Magnesit (zur Analyse, Merck) durch Erhitzen auf 400 bis 500° im Hochvakuum dargestellt und zweimal unter dauerndem Abpumpen sublimiert.

---

[1]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352.
[2]) H. G. Vesper und G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1455.

Die Versuche und die Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden bei 70° und 90° C durchgeführt. Es ergab sich, daß in diesem Temperaturgebiet für die in Frage kommenden Reaktionszeiten noch keine thermische Reaktion zwischen Chloral und Brom auftritt, auch wurde im Anschluß an eine Belichtung keine Dunkelreaktion beobachtet.

Die Lichtreaktion war mit einer Drucksteigerung verbunden, deren Höhe vom Verhältnis Brom zu Chloral abhängig war. Die relative Druckerhöhung nach Reaktionsende stieg mit wachsendem Chloralüberschuß an. Bei einem Verhältnis Brom zu Chloral von 4:1 betrug die Gesamtdruckerhöhung 62% vom Anfangsdruck des Chlorals, bei einem Verhältnis 1:1 betrug sie 85% und bei einem solchen von 1:3 etwa 99%. Ein Druckanstieg von mehr als 100% des Chlorals wurde niemals erreicht.

Da die Versuche gut reproduzierbar waren und keine Induktionsperioden auftraten, konnte angenommen werden, daß die Reaktionsgase frei von hemmenden Verunreinigungen waren. Es mußte jedoch sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine Luft in die Apparatur eindrang, denn schon Spuren von Sauerstoff hemmen die Reaktion in beträchtlichem Maße.

Die Wand zeigte ebenfalls einen charakteristischen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, insofern nämlich, als die Versuche nur dann reproduzierbar waren, wenn entweder das Reaktionsgefäß sehr lange auf Hochvakuum gepumpt worden war, oder aber wenn von den Reaktionsprodukten des vorangegangenen Versuches ein Druck von etwa 1 bis 2 mm zurückgeblieben war. Die Gefäßoberfläche war offenbar nunmehr in einen gleichmäßig aktiven bzw. inaktiven Zustand versetzt worden.

Die Art der Reaktionsprodukte wurde durch Titration und Gasanalyse festgestellt. Die Reaktionsprodukte wurden zu diesem Zwecke durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, die abgeschmolzen und deren Inhalt dann durch Titration auf Brom und Säuregehalt untersucht wurde. Die nicht kondensierbaren Gase konnten mit einer TÖPLER-Pumpe in eine Gasbürette gebracht und dann analysiert werden.

Es wurde nahezu ebensoviel Kohlenoxyd gefunden, wie der Druckzunahme entsprach (etwa 10% weniger). Das Fehlen von 10% entspricht der Ungenauigkeit der Gasanalyse. Es kann daher an-

genommen werden, daß in erster Näherung die Gesamtdruckzunahme gleich der entstandenen Kohlenoxydmenge ist.

Die gefundene Kohlenoxydmenge deutet darauf hin, daß die der Reaktion zwischen Chloral und Chlor[1]) analoge Bruttoreaktion (1) stattgefunden hat.

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3Br + CO + HBr. \qquad (1)$$

Wie schon erwähnt, hängt die Höhe der Gesamtdruckzunahme von dem Verhältnis des Anfangsdruckes des Broms zum Chloral ab. Ferner ergab die Titration, daß stets bedeutend mehr Säure vorhanden war, als man nach Reaktion (1) hätte erwarten können, und daß selbst bei Versuchen mit einem erheblichen Überschuß an Chloral noch ein Bromrest übrig blieb. Hieraus folgt, daß die Gesamtreaktion nicht durch den alleinigen Ablauf der Bruttoreaktion (1) dargestellt werden kann (siehe Tabelle 1).

Es müssen vielmehr außer (1) noch weitere Reaktionen stattfinden. Zunächst muß angenommen werden, daß zum mindesten noch eine Reaktion stattfindet, die Chloral verbraucht und Säure liefert, aber ohne Druckzunahme verläuft. Die Reaktionen zwischen Brom und Chloral, die dieser Forderung entsprechen, sind die Reaktionen (2) und (2a).

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3COBr + HBr. \qquad (2)$$

$$CCl_3CHO + 2\,Br_2 = CCl_3Br + HBr + COBr_2. \qquad (2a)$$

Eine Reaktion der Art $CCl_3CHO + Br_2 = CCl_2BrCOCl + HBr$ bzw. $CCl_3CHO + Br_2 = CClBr_2COCl + HCl$ ist formal ebenfalls möglich, aber sehr unwahrscheinlich.

Welche der Reaktionen (2) und (2a) stattfindet, kann durch Analyse der Reaktionsprodukte und durch zusätzliche Versuche entschieden werden. Wie spätere Versuche (siehe S. 82) zeigen, wirkt zugesetztes Trichloracetylbromid stets hemmend auf den Reaktionsablauf, während dies die Reaktionsprodukte nur in sehr geringem Maße tun. Es läßt sich ferner nachweisen, daß bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte große Mengen von CO_2 entstehen, die nur aus dem $COBr_2$ stammen können. Aus diesen Gründen muß man der Reaktion (2a) vor (2) den Vorzug geben.

Die Gesamtdruckzunahme bei den Versuchen mit überschüssigem Chloral, die erheblich größer sein kann als der Druck des zugegebenen

[1]) W. A. Alexander und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 57.

Broms, kann nur durch die Annahme einer weiteren Bruttoreaktion etwa der Art (3) erklärt werden.

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3H + CO + Br_2. \quad (3)$$

Nur so erhält man eine Druckzunahme ohne Bromverbrauch.

Nach Abbruch oder nach Beendigung einer Reaktion sind also die folgenden Stoffe als Reaktionsprodukte zu erwarten:

$$CCl_3Br,\ CO,\ HBr,\ COBr_2 \text{ und } CCl_3H.$$

Chloroform, Bromphosgen und Trichlorbrommethan sind, wie sich analytisch zeigen läßt, in vergleichbaren Mengen in den Reaktionsprodukten enthalten.

Es ist nun ohne weiteres möglich, aus den Ergebnissen der Titration und der Gasanalyse und aus der Druckzunahme die jeweilige Konzentration dieser Produkte zu berechnen. Bezeichnet man den Enddruck mit P_e, so erhält man folgende Beziehungen:

$$P_e = [CCl_3Br] + [CCl_3H] + [HBr] + [COBr_2] + [CO] + [Br_2\text{-Rest}] + [CCl_3CHO\text{-Rest}].$$

$$[CCl_3CHO \text{ Anfang}] = [CCl_3Br] + [CCl_3H] + [CCl_3CHO\text{-Rest}].$$

$$[CO] + [COBr_2] = [CCl_3Br] + [CCl_3H].$$

$$[\text{Säure}] = [HBr] + 2\,[COBr_2].$$

$$[Br_2 \text{ verbraucht}] = {}^1/_2\,[HBr] + {}^1/_2\,[CCl_3Br] + [COBr_2].$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die einzelnen Konzentrationen berechnen.

(1) $[COBr_2] = [CCl_3CHO\text{-Anfang}] + [Br_2\text{-Rest}] + [\text{Säure}] + [CO] - P_e.$

Hierbei ist $[CO]$ gleich der Druckzunahme gesetzt. Durch Titration wurde $[Br_2$-Rest] und [Säure] festgestellt. Unter „[Säure]" versteht sich die Gesamtsäuremenge, also der bei der Lichtreaktion entstehende und der bei der Titration aus Bromphosgen durch Verseifung entstehende Bromwasserstoff.

(2) $[HBr] = [\text{Säure}] - 2\,[COBr_2].$

(3) $[CCl_3Br] = [2\,Br_2 \text{ verbraucht}] - [\text{Säure}].$

(4) $[CCl_3H] = [CO] + [COBr_2] - [CCl_3Br].$

(5) $[CCl_3CHO\text{-Rest}] = [CCl_3CHO\text{-Anfang}] - [CCl_3Br] - [CCl_3H].$

In Tabelle 1 sind nun alle Versuche, die titriert wurden, oder von denen eine Gasanalyse gemacht wurde, zusammengestellt und die Konzentrationen der Reaktionsprodukte für diese Versuche nach obenstehenden Gleichungen (1) bis (5) berechnet worden.

Tabelle 1.

Versuch Nr. . .	179	130	136	100	109	113	111	152	114	115	112
CCl_3CHO	26·6	50·5	50·2	100·3	98·9	99·7	100·9	100·3	200·5	200·9	200·4
Br_2	99·7	100·9	100·9	99·7	100·3	100·3	99·7	100·2	99·4	100·0	100·0
$\Sigma \Delta t$	43·0	3·5	80·0	2·0	4·5	9·0	20·0	150·0	1·0	2·25	5·0
$\Delta p/\Delta t$[1])	2·7	6·8	6·2	11·0	11·8	11·5	11·0	11·5	20·2	20·7	20·4
$\Sigma \Delta p$	16·5	19·8	38·8	21·4	43·0	62·7	77·5	85·8	20·2	42·8	75·3
Br_2 verbr. . . .	21·0	24·9	44·8	25·7	50·0	69·8	80·6	70·4	23·3	47·5	79·4
Säure	33·0	34·2	61·0	34·0	63·2	86·6	98·0	86·0	28·8	55·4	93·6
CO	—	—	—	—	30·5	—	73·0	—	—	—	68·5
CCl_3CHO-Rest .	0	21·4	0	70·6	42·7	20·2	6·0	0	174·8	150·2	110·9
Br_2-Rest	78·7	74·5	56·1	74·0	56·3	30·5	19·1	29·8	76·1	52·5	20·6
CO	16·5	19·8	38·8	21·4	43·0	62·7	77·5	85·8	20·2	42·8	75·3
CCl_3H	19·5	13·5	26·4	12·3	19·4	26·5	31·7	46·8	7·9	11·1	24·3
CCl_3Br	9·0	15·6	28·6	17·4	36·8	53·0	63·2	54·2	17·8	39·6	65·2
HBr	9·0	15·6	28·6	17·4	36·8	53·0	63·2	54·2	17·8	39·6	65·2
$COBr_2$	12·0	9·3	16·2	8·3	13·2	16·8	17·4	16·2	5·5	7·9	14·2
P_e berechnet . .	144·7	169·7	194·7	221·4	242·2	262·7	278·1	287·0	320·1	343·7	375·7
P_e gemessen . .	142·8	169·7	189·9	221·4	242·2	262·7	278·1	286·3	320·1	343·7	375·7

Die Drucke sind hierbei in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur (90° C) angegeben. $\Sigma \Delta t$ bedeutet die Versuchszeit in Minuten. „P_e gemessen" ist der am Manometer abgelesene Enddruck, „P_e berechnet" die Summe der einzelnen berechneten Drucke.

Eine ähnliche Tabelle läßt sich aufstellen, wenn man annimmt, daß Reaktion (2), die zur Bildung von Trichloracetylbromid führt, an Stelle von Reaktion (2a) stattfindet.

Die Ergebnisse der Titration und der Berechnung sollen an einem Beispiel erläutert werden. Es wurden z. B. fünf Versuche mit den jeweils gleichen Anfangsdrucken 100 mm Brom und Chloral an verschiedenen Stellen unterbrochen und die Reaktionsprodukte titriert, der Versuch 100 nach 21·4 mm Druckzunahme, der Versuch 109 nach 43·0 mm, der Versuch 113 nach 62·7 mm, der Versuch 111 nach 77·5 mm und schließlich der Versuch 152 am Ende der Reaktion nach 85·8 mm Umsatz.

Es zeigte sich, daß die Konzentration des HBr in allen Fällen nahezu gleich der des CCl_3Br ist, daß aber nach 20 Minuten Be-

[1]) $\Delta p/\Delta t$ bedeutet mittlere Geschwindigkeit während der ersten Minute.

Tabelle 1.

98	168	123	122	169	84	82	90	86	82	152	94
01·4	200·4	302·7	301·8	301·0	50·0	50·5	50·3	50·6	50·5	100·3	149·8
00·0	100·8	99·5	100·8	100·2	25·8	53·6	100·8	150·9	53·6	100·2	148·9
6·5	967·5	1·0	1·75	573·0	142·0	108·0	143·5	131·0	108·0	150·0	98·0
21·1	19·6	24·3	24·1	24·3	5·6	8·2	7·2	5·3	8·2	11·5	12·2
85·5	179·3	24·3	40·5	292·4	45·0	42·8	38·2	32·5	42·8	85·8	127·7
87·2	78·8	27·1	44·0	86·0	19·9	35·2	43·8	45·0	35·2	70·4	104·5
03·0	96·6	31·3	49·7	103·0	23·9	43·6	60·3	68·0	43·6	86·6	130·6
—	163·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
00·1	0	274·2	255·6	0	0	0	0	0	0	0	0
12·8	22·0	72·4	56·8	14·2	5·9	18·4	57·0	105·9	18·4	29·8	44·4
85·5	179·3	24·3	40·5	292·4	45·0	42·8	38·2	32·5	42·8	85·8	127·7
29·9	136·1	5·6	7·9	240·4	33·1	24·4	27·2	33·5	24·4	46·8	75·4
71·4	61·0	22·9	38·3	69·0	15·9	26·8	27·4	22·0	26·8	54·2	78·4
71·4	61·0	22·9	38·3	69·0	15·9	26·8	27·4	22·0	26·8	54·2	78·4
15·8	17·8	4·2	5·7	17·0	4·0	8·4	16·4	23·0	8·4	16·2	26·1
86·9	477·2	426·5	443·1	702·0	119·8	147·6	193·6	238·9	147·6	287·0	430·4
86·9	480·5	426·5	443·1	693·6	120·8	146·9	189·3	234·0	146·9	286·3	426·4

lichtung die verbrauchte Brommenge um etwa 10 mm größer ist, als nach 150 Minuten Belichtung, und die Trichlorbrommethan- und Bromwasserstoffmenge im letzteren Falle (Versuch 152) um 10 mm kleiner ist als im Versuch 111. Es muß also noch eine Reaktion stattfinden, die unter Verbrauch von Bromwasserstoff und Trichlorbrommethan Brom zurückbildet. Eine solche Reaktion wäre z. B. die Reaktion

$$CCl_3Br + HBr \quad CCl_3H + Br_2 \text{[1])}. \tag{4}$$

Die gleichen Ergebnisse findet man in den fünf Versuchen mit einem Anfangsdruck von 200 mm für Chloral und 100 mm für Brom, die ebenfalls an verschiedenen Stellen unterbrochen und titriert wurden (Versuche 114, 115, 112, 98, 168).

Zu bemerken ist noch, daß in den Versuchen 179, 136, 152, 168, 169, 84, 82, 90, 86, 94 „P_r gemessen“ nicht vollkommen mit P_r berechnet übereinstimmt. Bei diesen Versuchen wurde [CCl_3CHO-Rest] gleich Null gesetzt, da eine Druckzunahme auch nach mehrstündiger

[1]) Reaktion (4) ist bei der Berechnung der Konzentrationen der Versuchsdaten nicht zu berücksichtigen. Reaktion (4) kann aus den Reaktionen (2) und (3) formal aufgebaut werden.

Belichtung nicht mehr stattfand, man also annehmen kann, daß sämtliches Chloral umgesetzt ist. Die Abweichung des gemessenen vom berechneten Enddruck ist gering und hält sich durchaus innerhalb der Fehlergrenze.

Einfluß der Chloral- und der Bromkonzentration auf die Reaktion.

In den nachstehenden Versuchen wurden bei gleichem Bromdruck die Anfangsdrucke des Chlorals zwischen 25 und 300 mm variiert. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Druckzunahme nahezu proportional mit dem Chloraldruck verläuft.

Nr. 52. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 24{\cdot}8$ mm; $Br_2 = 98{\cdot}7$ mm;
$P = 123{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	123·5	—
1·0	127·1	3·6
2·5	131·2	2·7
5·0	135·0	1·5
11·0	138·2	0·5

Nr. 70. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 99{\cdot}9$ mm;
$P = 150{\cdot}2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	150·2	—
0·5	153·7	7·0
1·0	156·7	6·0
1·75	161·1	5·9
2·5	164·4	4·4
3·5	168·3	3·9
5·0	173·0	3·1
7·0	177·2	2·1
11·0	180·4	0·8

Nr. 63. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}9$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}3$ mm;
$P = 201{\cdot}2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	201·2	—
0·5	207·4	12·4
1·0	213·4	12·0
1·5	218·8	11·2
2·0	224·1	10·6
2·5	229·2	10·2
3·0	233·6	8·8
3·5	237·6	8·0
4·25	243·4	7·8
5·0	247·6	5·6
6·0	252·5	4·9
7·5	258·5	4·0
9·5	264·0	2·8
12·5	268·8	1·6
20·0	273·4	0·6

Nr. 87. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 150{\cdot}5$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}0$ mm;
$P = 250{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	250·5	—
0·25	255·1	18·4
0·5	259·5	17·6
0·75	262·8	17·2
1·0	267·0	16·8
1·25	271·1	16·4
1·5	275·1	16·0
1·75	279·0	15·6
2·0	282·9	13·6
2·25	286·4	13·2
2·75	292·9	11·6
3·25	298·5	11·2
3·75	304·3	11·6
4·25	309·2	9·8
5·0	315·3	8·1
5·75	320·5	6·9
6·5	325·3	6·5
7·5	330·3	5·0

Nr. 78. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 201{\cdot}6$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}2$ mm;
$P = 301{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	301·8	—
0·25	307·7	23·6
0·5	313·5	23·2
0·75	319·2	22·8
1·0	324·6	21·6
1·25	330·2	22·4
1·5	335·2	20·0
1·75	339·7	18·0
2·0	344·1	17·6
2·25	348·5	17·6
2·5	352·7	16·8
2·75	356·8	16·4
3·0	360·3	15·2
3·25	364·2	14·4
3·75	369·6	10·8
4·75	374·7	10·2
5·25	379·3	9·2
5·75	383·0	7·4
6·5	386·0	6·0
7·5	389·8	5·1
9·0	393·9	4·1
11·0	398·4	3·0
15·0	402·4	2·0
23·0	407·3	1·2

Nr. 80. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 301{\cdot}7$ mm; $Br_2 = 101{\cdot}1$ mm;
$P = 402{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	402·8	—
0·25	409·9	28·4
0·5	416·8	27·6
0·75	423·6	27·2
1·0	430·3	26·8
1·25	436·8	26·0
1·5	443·2	25·6
1·75	449·1	23·6
2·0	454·4	21·2
2·25	459·3	19·6
2·5	464·2	19·6
2·75	468·6	17·6
3·0	472·5	16·6
3·25	476·3	15·2
3·5	479·3	12·0
4·0	485·3	12·0
4·5	489·7	8·8
5·0	493·4	7·4
5·5	497·0	7·2
6·25	500·6	4·8
7·0	503·0	3·2
8·0	505·7	2·7
11·0	510·8	1·7
18·0	516·3	0·8

In den folgenden Versuchen wurden bei gleichem Chloraldruck die Anfangsdrucke des Broms von 25 bis 200 mm variiert. Die Lichtabsorption betrug bei einem Bromdruck von 25 mm 72 %, bei einem solchen von 50 mm 92 %, bei einem solchen von 75 mm 98 % und bei Drucken oberhalb von 100 mm praktisch 100 %.

Nr. 84. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}0$; mm; $Br_2 = 25{\cdot}8$ mm;
$P = 75{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	75·8	—
0·75	80·0	5·6
1·5	83·6	4·8
2·5	87·3	3·7
3·5	90·1	2·8
5·0	92·9	1·9
7·0	95·7	1·4
12·0	98·7	0·6

Nr. 82. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}5$ mm; $Br_2 = 53{\cdot}6$ mm;
$P = 104{\cdot}1$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	104·1	—
0·5	108·3	8·4
1·0	112·3	8·0
1·5	115·7	6·8
2·0	118·5	5·6
2·5	121·2	5·4
3·25	124·8	4·8
4·0	127·4	3·5
5·0	130·5	3·1
6·5	134·1	2·4
8·5	137·3	1·6
13·5	141·6	0·9

Nr. 70. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 99{\cdot}9$ mm;
$P = 150{\cdot}2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	150·2	—
0·5	153·7	7·0
1·0	156·7	6·0
1·75	161·1	5·9
2·5	164·4	4·4
3·5	168·3	3·9
5·0	173·0	3·1
7·0	177·2	2·1
11·0	180·4	0·8

Nr. 86. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 50{\cdot}6$ mm; $Br_2 = 150{\cdot}9$ mm;
$P = 201{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	201·5	—
0·5	204·5	6·0
1·0	206·8	4·6
1·75	210·1	4·4
2·5	213·0	3·9
3·5	216·8	3·8
5·0	220·9	2·7
7·0	225·1	2·1
11·0	229·8	1·2

Nr. 89. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 49{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 201{\cdot}0$ mm;
$P = 250{\cdot}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	250·3	—
0·5	252·8	5·0
1·25	256·0	4·3
2·25	259·6	3·6
3·5	263·5	3·1
5·0	267·2	2·5
7·25	270·9	1·7
12·0	275·9	1·1
20·0	278·5	0·3

Bei einem konstanten Chloralanfangsdruck von 50 mm steigt die Geschwindigkeit der Druckerhöhung mit wachsenden Bromdrucken schwach an, durchläuft bei gleichen Anfangsdrucken für Brom und Chloral ein Maximum und fällt bei weiterem Anwachsen des Bromdruckes wieder langsam ab.

Das wird durch eine zweite Versuchsreihe mit einem konstanten Chloralanfangsdruck von 100 mm bestätigt.

An Hand der Tabelle 1 soll der Einfluß der Chloral- und der Bromkonzentration auf die Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte erläutert werden.

Wie die Versuche 82, 152, 94 zeigen, ist die am Reaktionsende gebildete Menge der einzelnen Reaktionsprodukte unabhängig vom Gesamtdruck. In den drei Versuchen ist nämlich das Verhältnis Chloral zum Brom immer 1:1, und zwar hat sich im Versuch 94 mit Anfangsdrucken für Brom und Chloral von 150 mm von jedem Reaktionsprodukt dreimal so viel gebildet wie im Versuch 82 mit Anfangsdrucken von je 50 mm.

Die Versuche 136, 152, 168, 169 zeigen, daß bei gleichbleibendem Bromdruck die am Ende der Reaktion gebildete Chloroform- und

Kohlenoxydmenge abhängig ist von dem Verhältnis der Anfangsdrucke des Chlorals zum Brom. So haben sich z. B. im Versuch 136 bei einem Chloralanfangsdruck von 50·2 mm 38·8 mm Kohlenoxyd und 26·4 mm Chloroform gebildet, im Versuch 168 aber bei einem Chloralanfangsdruck von 200·4 mm 179·3 mm Kohlenoxyd und 136·1 mm Chloroform. Je größer also der Wert des Verhältnisses von Chloral zum Brom ist, um so größer ist die prozentual gebildete Kohlenoxyd- und Chloroformmenge.

Die am Ende der Reaktion gebildete Trichlorbrommethan- und Bromwasserstoffmenge steigt, wie die oben angeführten Versuche zeigen, bei konstantem Bromdruck prozentual nur in geringem Maße mit wachsendem Chloraldruck.

Die Bildung von Bromphosgen ist ausschließlich von der Bromkonzentration abhängig, wie die Versuche 84, 82, 90 und 86 bestätigen.

Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Um zu erfahren, ob der Gesamtdruck einen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, wurde eine Reihe von Versuchen mit Zusatz von Stickstoff und Kohlendioxyd durchgeführt.

Versuch Nr. 150. $T = 90°$ C; $CCl_3CHO = 98{\cdot}5$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}5$ mm; $N_2 = 301{\cdot}3$ mm; $P = 500{\cdot}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	500·3	—
0·5	506·0	11·4
1·0	511·7	11·4
1·5	517·3	11·2
2·0	522·8	11·0
2·5	527·8	10·0
3·0	532·6	9·6
3·5	537·1	9·0
4·0	541·2	8·2
4·5	544·7	7·0
5·25	550·1	7·2
6·0	554·4	5·7
7·0	559·5	5·1
8·0	564·3	4·8
9·0	568·0	3·7
10·5	571·9	2·6
13·0	577·2	2·1
17·0	582·0	1·2
25·0	587·1	0·6
35·0	589·3	0·2

Tabelle 2.

Versuch Nr.	152	188
CCl_3CHO	100·3	101·4
Br_2	100·2	98·2
N_2	0	299·1
$\Sigma\Delta t$	150·0	94·0
$\Delta p/\Delta t$	11·5	10·7
$\Sigma\Delta p$	85·8	90·9
Br_2 verbr.	70·4	74·8
Säure	86·6	92·4
CCl_3CHO-Rest	0	0
Br_2-Rest	29·8	23·4
CCl_3Br	54·2	57·2
CO	85·8	90·9
HBr	54·2	57·2
$COBr_2$	16·2	17·6
CCl_3H	46·8	51·3
P_e berechnet	287·0	596·7
P_e gemessen	286·3	589·6

Wie ein Vergleich der Versuche 150 (S. 77) und 152 (S. 79) zeigt, hat die Erhöhung des Gesamtdruckes praktisch keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit.

Die Reaktionsprodukte eines weiteren Versuches (Nr. 188) mit 300 mm Stickstoffzusatz wurden analysiert. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen des Versuches 152, der ohne Stickstoffzusatz gemacht wurde, in Tabelle 2 aufgeführt. Die Unterschiede in der Druckerhöhung nach Reaktionsende, im Bromverbrauch und in der entstandenen Säuremenge liegen innerhalb der Fehlergrenze der einzelnen Versuche.

Versuche mit CO_2-Zusatz (Nr. 150a) zeigen ebenfalls, daß die Reaktion durch inerte Fremdgase nicht beeinflußt wird.

Versuch Nr. 150a. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 101{\cdot}6$ mm; $Br_2 = 101{\cdot}5$ mm; $CO_2 = 196{\cdot}1$ mm; $P = 500{\cdot}2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	500·2		5·0	547·6	6·9
0·5	506·1	11·8	6·0	553·5	5·9
1·0	511·9	11·6	8·0	562·9	4·7
1·5	517·4	11·0	10·0	568·9	3·0
2·0	523·1	11·4	14·0	576·9	2·0
2·5	527·7	9·2	20·0	582·4	0·9
3·0	532·4	9·4	80·0	587·8	—
4·0	540·7	8·3			

Der Einfluß von Trichlorbrommethan.

Im Versuch 153 wurden zu 101·8 mm Chloral und 100·7 mm Brom 110·9 mm Trichlorbrommethan zugesetzt. Das Ergebnis der Titration und der Berechnung der einzelnen Konzentrationen wird in Tabelle 3 mit den Ergebnissen des Versuches 152 verglichen.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	152	153
CCl_3CHO	100·3	101·8
Br_2	100·2	100·7
CCl_3Br	0	110·9
$\Sigma\Delta t$	150·0	90·0
$\Delta p/\Delta t$	11·5	9·3
$\Sigma\Delta p$	85·8	91·6
Br_2 verbr.	70·4	70·9
Säure	86·6	85·3

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	152	153
CCl_3CHO-Rest . . .	0	0
Br_2-Rest	29·8	29·8
CCl_3Br	54·2	167·4
CO	85·8	91·6
HBr	54·2	56·5
$COBr_2$	16·2	14·4
CCl_3H	46·8	49·5
P_e berechnet	287·0	409·2
P_e gemessen	286·3	405·0

Die Ergebnisse der Titration stimmen in beiden Versuchen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Versuch 153 hat eine um etwa 5 mm höhere Gesamtdruckzunahme.

Die durch Zusatz von Trichlorbrommethan bewirkte geringe Herabsetzung der Anfangsgeschwindigkeit ist höchstwahrscheinlich auf Spuren von Verunreinigungen in der Substanz zurückzuführen.

Nr. 152. $T = 90°$ C; $CCl_3CHO = 100·3$ mm; $Br_2 = 100·2$ mm; $P = 200·5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	200·5	—
0·5	206·5	12·0
1·0	212·0	11·0
1·5	217·1	10·2
2·0	222·2	10·2
2·5	227·3	10·2
3·0	231·6	8·6
3·5	235·9	8·8
4·0	240·3	8·4
4·5	244·1	7·6
5·25	248·8	6·3
6·25	254·1	5·3
7·5	259·3	4·2
9·0	265·1	3·9
11·0	270·3	2·6
14·0	275·2	1·6
20·0	281·0	1·0
150·0	286·3	—

Nr. 153. $T = 90°$ C; $CCl_3CHO = 101·8$ mm; $Br_2 = 100·7$ mm; $CCl_3Br = 110·9$ mm; $P = 313·4$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	313·4	—
0·5	318·2	9·6
1·0	322·7	9·0
1·5	327·1	8·8
2·0	331·4	8·6
2·5	335·5	8·2
3·0	339·5	8·0
3·5	343·1	7·2
4·0	346·6	7·0
4·5	349·8	6·4
5·25	354·9	6·8
6·25	360·7	5·7
7·5	366·9	4·6
9·0	373·4	4·1
11·0	380·2	3·3
14·6	386·4	2·3
18·0	391·4	1·6
90·0	404·0	—

Der Einfluß von Bromwasserstoff.

Den Einfluß von Bromwasserstoff zeigen die Versuche 140 und 142. Ihre Ergebnisse sind gemeinsam mit denen des Versuches 152 in Tabelle 4 zusammengestellt.

Nr. 140. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 103{\cdot}7$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}9$ mm;
$HBr = 99{\cdot}0$ mm; $P = 303{\cdot}6$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	303·6	—
0·5	308·9	10·6
1·0	314·1	10·4
1·5	319·2	10·2
2·0	324·2	10·0
2·5	329·0	9·6
3·0	333·2	8·4
3·5	337·7	9·0
4·0	340·9	8·4
4·5	344·4	7·6
5·0	347·8	6·8
5·75	352·3	6·0
6·5	356·5	5·6
7·25	360·5	5·3
8·25	364·7	4·2
9·25	368·5	3·8
10·5	372·1	2·9
92·0	391·8	—

Nr. 142. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 101{\cdot}0$ mm; $Br_2 = 99{\cdot}8$ mm;
$HBr = 199{\cdot}1$ mm; $P = 399{\cdot}9$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	399·9	—
0·5	405·1	10·4
1·0	410·3	10·4
1·5	415·3	10·0
2·0	420·2	9·8
2·5	425·1	9·8
3·0	429·3	8·4
3·75	435·3	8·0
4·5	441·2	7·9
5·25	446·9	7·6
6·0	451·1	5·6
7·0	456·9	5·8
8·0	461·2	4·3
9·0	465·5	4·3
10·25	469·9	3·5
11·5	473·6	3·0
13·0	476·7	2·0
90·0	491·1	—

Tabelle 4.

Versuch Nr.	152	140	142
CCl_3CHO	100·3	103·7	101·6
Br_2	100·2	100·9	99·8
HBr	0	99·0	199·1
$\Sigma\Delta t$	150·0	92	90
$\Delta p/\Delta t$	11·5	10·9	10·4
$\Sigma\Delta p$	85·8	88·2	91·1
Br_2 verbr.	70·4	65·4	58·3
Säure	86·6	181·0	276·0
CCl_3CHO-Rest . . .	0	0·2	0
Br_2-Rest	29·8	35·5	41·5
CCl_3Br	54·2	48·8	39·7
CO	85·8	88·2	91·1
HBr	54·2	146·6	238·8
$COBr_2$	16·2	17·2	18·6
CCl_3H	46·8	56·6	70·6
P_e berechnet	287·0	392·9	499·7
P_e gemessen	286·3	391·2	491·6

Wie man sieht, wird durch den Zusatz von Bromwasserstoff der Bromverbrauch beträchtlich geringer. Um denselben Betrag verringert sich auch die während des Versuches gebildete Trichlorbrommethan- und Bromwasserstoffmenge, während die Chloroformmenge ungefähr um den gleichen Betrag zunimmt. Bromwasserstoffzusatz begünstigt also nur Reaktion (4): $CCl_3Br + HBr = CCl_3H + Br_2$.

Die Geschwindigkeit der Druckerhöhung wird durch Zusatz von Bromwasserstoff kaum vermindert.

Der Einfluß der Reaktionsprodukte.

Um den Einfluß aller gleichzeitig anwesenden Reaktionsprodukte festzustellen, wurde ein Versuch (Nr. 160) mit überschüssigem Brom bis zum Ende durchgeführt, dann neues Chloral und neues Brom zugegeben (Versuch 161) und die Reaktion gemessen. Das vorhandene Restbrom aus dem ersten Versuch war durch Titration des Produktes eines analogen Versuches (Nr. 156) festgestellt worden.

Versuch Nr. 156. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 26{\cdot}4$ mm; $Br_2 = 50{\cdot}1$ mm; $P = 76{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	76·5	—	5·0	91·9	2·1
1·0	81·0	4·5	10·0	96·9	1·0
2·0	84·5	3·5	20·0	98·9	0·1
3·0	87·8	3·3	50·0	98·9	—

Durch Titration wurden nach Beendigung der Reaktion 27·2 mm Brom und 30·8 mm Säure nachgewiesen. Daraus wurden in der üblichen Weise die Reaktionsprodukte berechnet. Das Ergebnis ist:

0·4 mm CCl_3CHO; 27·2 mm Br_2; 15·0 mm CCl_3Br; 22·4 mm CO; 23·5 mm HBr; 3·6 mm $COBr_2$; 11·0 mm CCl_3H.

Nimmt man an, daß an Stelle von Bruttoreaktion (2a), die zum Bromphosgen führt, die Reaktion (2)

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3COBr + HBr$$

stattfindet, so erhält man mit Hilfe einer ähnlichen Reihe von Gleichungen, wie sie früher (siehe S. 71) angeführt waren, folgende Reaktionsprodukte am Ende des Versuches 156:

0·05 mm CCl_3CHO; 27·2 mm Br_2; 18·5 mm CCl_3Br; 22·4 mm CO; 22·9 mm HBr; 3·95 mm CCl_3COBr; 3·45 mm CCl_3H.

Es wären also etwa 4 mm Trichloracetylbromid entstanden.

Versuch Nr. 160. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 26{\cdot}0$ mm; $Br_2 = 51{\cdot}5$ mm;
$P = 76{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	76·5	—
1·0	80·5	4·0
2·0	83·7	3·2
3·5	87·1	2·3
5·0	90·4	2·2
8·0	93·4	1·0
15·0	96·3	0·4
25·0	96·3	—

Versuch Nr. 161. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 25{\cdot}5$ mm; $Br_2 = 27{\cdot}5$ mm;
R.Pr. = 96·3 mm; $P = 149{\cdot}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	149·3	—
1·0	152·4	3·1
2·0	155·2	2·8
3·5	158·5	2·2
5·0	161·2	1·8
8·0	164·5	1·1
15·0	166·3	0·4
25·0	168·4	0·1
50·0	168·4	—

Wie die Versuche zeigen, hemmen die Reaktionsprodukte nur in geringem Maße.

Der Einfluß von Trichloracetylbromid.

Da auch mit der Annahme des Auftretens von Reaktion (2) neben (2a), die zur Bildung von Trichloracetylbromid führt, die bisherigen Resultate hätten erklärt werden können, wurden Versuche mit Zusatz von Trichloracetylbromid gemacht. Wie die Versuche zeigen, hemmt das Trichloracetylbromid die Reaktion stark, und zwar viel stärker, als mit dem Einfluß der Reaktionsprodukte in Einklang zu bringen ist. Man kann daraus schließen, daß Reaktion (2) überhaupt nicht oder aber gegenüber (2a) nur in untergeordnetem Maße stattfindet.

Nr. 182. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 24{\cdot}4$ mm; $Br_2 = 51{\cdot}8$ mm;
$CCl_3COBr = 4{\cdot}2$ mm; $P = 86{\cdot}4$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	86·4	—
4·0	89·7	0·83
9·0	92·8	0·62
16·0	96·2	0·49
25·0	98·8	0·29
40·0	101·7	0·19
70·0	103·6	—
100·0	103·9	—

Nr. 189. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 101{\cdot}2$ mm;
$CCl_3COBr = 7{\cdot}3$ mm; $P = 208{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	208·8	—
2·0	214·4	2·8
4·0	219·6	2·6
6·0	224·7	2·6
8·0	229·4	2·4
10·0	233·7	2·1
12·0	237·9	2·1
14·0	241·7	1·9
16·5	246·1	1·8
19·5	251·1	1·7
22·5	255·6	1·5
82·5	287·4	—
157·5	291·8	—

Nr. 174. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}2$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}0$ mm;
$CCl_3COBr = 15{\cdot}5$ mm; $P = 215{\cdot}7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	215·7	—
2·0	219·7	2·0
4·0	223·7	2·0
6·0	227·6	2·0
8·0	231·4	1·9
10·0	234·7	1·7
12·0	237·8	1·6
15·0	242·5	1·6
18·0	246·8	1·4
22·0	252·4	1·4
76·0	287·3	—

Nr. 172. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}7$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}3$ mm;
$CCl_3COBr = 4{\cdot}3$ mm; $P = 205{\cdot}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	205·3	—
1·0	209·3	4·0
2·0	213·3	4·0
3·0	217·1	3·8
4·0	220·7	3·6
5·5	225·3	3·1
7·0	229·7	3·0
8·5	234·9	3·5
10·0	239·1	2·8
11·5	242·9	2·5
13·5	247·3	2·2
15·5	251·7	2·2
18·0	256·5	2·0
21·0	260·9	1·5
24·0	264·9	1·3
28·0	275·6	1·1
208·0	295·6	—

Nr. 175. $T = 90°$ C;
$CCl_3CHO = 100{\cdot}9$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}0$ mm; $CCl_3COBr = 8{\cdot}8$ mm; $HBr = 68{\cdot}4$ mm;
$P = 278{\cdot}1$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	278·1	—
2·0	282·1	2·0
4·0	286·1	2·0
6·0	290·1	2·0
8·0	294·1	2·0
10·0	298·1	2·0
13·0	303·7	1·9
16·0	308·6	1·6
19·0	313·3	1·6
22·0	317·8	1·5
202·0	365·9	—

Der Einfluß der Lichtintensität.

Um den Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurden Versuche mit verschiedener Lichtintensität durchgeführt. J_1 bedeutet, daß bei dem betreffenden Versuch das auffallende Licht durch ein Graugitter auf das 0·304fache geschwächt wurde.

Nr. 106. $T = 90°$ C; $J_1 = J_0 \cdot 0{\cdot}304$; $CCl_3CHO = 301{\cdot}8$ mm; $Br_2 = 101{\cdot}2$ mm; $P = 403{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	0	—
0·25	3·6	14·4
0·5	7·0	13·6
0·75	10·2	12·8
1·0	13·3	12·4
1·25	16·6	13·2
1·5	19·9	13·2
1·75	23·0	12·4
2·0	26·1	12·4
2·25	29·2	12·4
2·5	32·5	13·2
2·75	35·5	12·0
3·0	38·5	12·0
3·25	41·4	11·6
3·5	44·4	12·0
3·75	47·2	11·2
4·0	50·0	11·2

Nr. 107. $T = 90°$ C; CCl_3CHO 302·1 mm; $Br_2 = 100{\cdot}2$ mm; $P = 402{\cdot}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	0	—
0·25	6·3	25·2
0·5	12·3	24·0
0·75	18·3	24·0
1·0	24·3	24·0
1·25	29·5	20·8
1·5	35·3	23·2
1·75	40·4	20·4
2·0	45·4	20·0
2·25	49·9	18·0
2·5	54·8	19·6
2·75	59·0	16·8
3·0	62·6	14·4
3·25	66·4	15·2
3·5	70·2	15·2
3·75	72·7	10·0
4·0	76·1	13·6

Nr. 104. $T = 90°$ C; $J_1 = J_0 \cdot 0{\cdot}304$; $CCl_3CHO = 20{\cdot}6$ mm; $Br_2 = 38{\cdot}8$ mm; $P = 59{\cdot}4$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	0	—
2·0	3·1	1·6
5·0	7·2	1·4
9·0	10·5	0·8
15·0	13·3	0·5

Nr. 105. $T = 90°$ C; $CCl_3CHO = 20{\cdot}3$ mm; $Br_2 = 40{\cdot}0$ mm; $P = 60{\cdot}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	0	—
1·0	3·2	3·2
3·0	8·4	2·6
6·0	12·3	1·3
10·0	14·6	0·6

Vergleicht man Versuch 106 mit Versuch 107, so findet man, daß für gleichen Umsatz das Verhältnis der Zeiten ungefähr den Wert 1·8 hat. So beträgt z. B. die Zeit für einen Umsatz von 29·2 bzw. 29·5 mm bei einer Lichtintensität $J_1 = 0{\cdot}304\, J_0$ 2·25 Minuten, bei einer Lichtintensität J_0 1·25 Minuten, das Verhältnis also 2·25/1·25 = 1·8. Nach 35·5 bzw. 35·3 mm Umsatz ist das Verhältnis der Zeiten 2·75/1·5 = 1·83 und nach 50·0 bzw. 49·9 mm Umsatz 4·0/2·25 = 1·78.

Aus Versuch 104 und 105 erhält man für 3·8 mm Umsatz das Verhältnis 3·8/2·0 = 1·9, und für 8·4 mm Umsatz ein solches von 6·5/3·6 = 2·16 und für 12·3 mm Umsatz 12·0/6·0 = 2·17. Als Mittelwert für die Geschwindigkeiten entsprechender Versuche mit der Lichtintensität J_0 und J_1 erhält man also 1·92. Gemäß der Beziehung $r_0/r_1 = (J_0/J_1)^x$ erhält man hieraus für den Exponenten x einen Wert von 0·56.

Die Versuche zeigen also, daß das Licht mit der Wurzel aus seiner Intensität in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Quantenausbeute.

Aus der gemessenen Intensität des einfallenden Lichtes, der Größe der Absorption und der experimentell bestimmten Geschwindigkeit lassen sich für die einzelnen Versuche die Quantenausbeuten ohne weiteres berechnen.

Bei einer Anfangsgeschwindigkeit von 10 mm/min, einer Temperatur von 90° C, einem Bromdruck von 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}5 \cdot 10^{13}\, h\nu$ sec · cm³ beträgt die Quantenausbeute 120 Moleküle/$h\nu$.

Der Temperaturkoeffizient.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden eine Reihe von Versuchen bei 70° C durchgeführt.

Nr. 184. $T = 70°$ C; CCl_3CHO = 50·3 mm; Br_2 99·6 mm; P = 149·9 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	149·9	—
2·0	155·6	2·9
4·0	160·0	2·2
6·5	164·9	2·0
9·5	169·7	1·6
13·5	173·9	1·1
19·0	178·4	0·8
27·0	181·3	0·4
87·0	184·7	—
117·0	184·7	—

Nr. 185. $T = 70°$ C; CCl_3CHO = 100·1 mm; Br_2 = 100·0 mm; P = 200·1 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	200·1	—
1	204·9	4·8
2	209·5	4·6
3	213·9	4·4
4	218·1	4·2
5	222·2	4·1
6	226·4	4·2
7	230·0	3·6
8·5	235·3	3·6
10·0	239·9	3·1
12·0	244·6	2·4
102·0	279·2	—
162·0	279·8	—

Vergleicht man Versuch 184 mit 136 und Versuch 185 mit 152, so erhält man für das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei 70° und 90°, wenn man nur die Anfangsgeschwindigkeiten berücksichtigt, einen mittleren Wert von $\frac{\Delta p/\Delta t\ 90}{\Delta p/\Delta t\ 70^\circ} = 2{\cdot}45$. Als Temperaturkoeffizient für 10° erhält man hieraus den Wert $\sqrt{2{\cdot}45} = 1{\cdot}57$.

Hieraus erhält man eine scheinbare Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion von 11 kcal.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus den Versuchen folgt, daß die photochemische Bromierung des Chlorals durch vier Bruttogleichungen wiedergegeben werden kann.

$$(1)\quad CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3Br + CO + HBr.$$
$$(2)\quad CCl_3CHO + 2\,Br_2 = CCl_3Br + HBr + COBr_2.$$
$$(3)\quad CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3H + CO + Br_2.$$
$$(4)\quad CCl_3Br + HBr = CCl_3H + Br_2.$$

Reaktion (4) kann hierbei durch (2) und (3) ersetzt werden.

Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, die bei 90° C, einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}5 \cdot 10^{13}\ h\nu/cm^3 \cdot sec$ und Anfangsdrucken des Chlorals und Broms von 100 mm *Hg* eine Quantenausbeute von rund 120 Molekülen/$h\nu$ besitzt. Zwischen 70° und 90° C hat die Reaktion einen Temperaturkoeffizienten von 1·57 je 10° Temperaturerhöhung. Eine Gleichung, die den Reaktionsverlauf in seinem vollen Umfang darzustellen gestattet, konnte bisher noch nicht aufgefunden werden.

Es steht jedoch fest,

1. daß das Licht mit der Wurzel aus seiner Intensität, $\sqrt{J}$, in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, d. h. daß der Kettenabbruch in bezug auf den Kettenträger bimolekular ist,

2. daß die Geschwindigkeit der *CO*-Entwicklung nahezu mit der ersten Potenz der Chloralkonzentration ansteigt,

3. daß die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Verhältnis des Chlorals zum Brom in geringem Maße abhängig ist derart, daß bei einem Verhältnis von 1:1 die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils einen maximalen Wert hat,

4. daß der Gesamtdruck ohne Einfluß ist,

5. daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Chlorals durch Bromwasserstoff und Trichlorbrommethan nicht, durch die Reaktionsprodukte zusammen, in sehr geringem Maße hemmend beeinflußt wird,

6. daß die Chloroformbildung durch Bromwasserstoff begünstigt wird,

7. daß Zusatz von Trichloracetylbromid eine starke Hemmung ausübt.

Dies zeigt an, daß eine formal mögliche Bruttoreaktion

$$CCl_3CHO + Br_2 = CCl_3COBr + HBr$$

zum mindesten in größerem Ausmaße nicht stattfindet.

8. daß ein gewisser Wandeinfluß vorhanden ist, der sich auf folgende Weise bemerkbar macht: Die Versuche sind nur dann gut reproduzierbar, wenn entweder das Reaktionsgefäß mehrere Stunden auf Hochvakuum ausgepumpt wurde oder etwa $^1/_2$ Millimeter oder mehr von den Reaktionsprodukten des vorangegangenen Versuches im Reaktionsgefäß verblieben sind. Wurden diese Bedingungen nicht eingehalten, so war die Reaktionsgeschwindigkeit großen Schwankungen unterworfen.

Dieser Einfluß kann dahin gedeutet werden, daß die Wand nach Abpumpen auf etwa $^1/_2$ mm noch in dem Zustand ist, den sie während des vorangegangenen Versuches gehabt hat. Sie ist von den Reaktionsprodukten gleichmäßig besetzt und in diesem Zustand den Kettenträgern gegenüber weitgehend inaktiv. Bei weiterem Abpumpen lösen sich erst die Reaktionsprodukte, die am wenigsten fest an der Wand haften. Die Wand wird schließlich nur von vielleicht einer Art von Molekülen besetzt sein und wird, wie die Versuche zeigen, in diesem Zustand befähigt, die Reaktion durch vorzeitigen Kettenabbruch zu beeinflussen. Nachdem die Wand durch weiteres Abpumpen auch von dieser Molekülart befreit ist, ist sie wieder ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Aufstellung eines Reaktionsschemas sind die bei anderen Reaktionen gewonnenen Erkenntnisse heranzuziehen. Die Reaktionen (1) und (2) des Schemas liegen hiernach fest. Sie sind die entsprechenden der von SCHUMACHER und ALEXANDER[1]) untersuchten Reaktion zwischen Chlor und Chloral, nämlich:

$$Br_2 + h\nu \quad = 2\,Br. \tag{1}$$

$$Br + CCl_3CHO = CCl_3CO + HBr. \tag{2}$$

Es handelt sich nun darum, festzustellen, welche Reaktionen das CCl_3CO-Radikal weiter eingeht.

Es bestehen folgende Reaktionsmöglichkeiten: 1. Reaktion mit Chloral, 2. mit einem Brommolekül, 3. mit Bromwasserstoff, ferner unimolekularer Zerfall oder bimolekulare Reaktion nach:

$$2\,CCl_3CO = C_2Cl_6 + 2\,CO.$$

Die letzten beiden Reaktionen werden bei der Diskussion des Kettenabbruchs behandelt.

[1]) W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

Was die Reaktion mit Chloral anbetrifft, so tritt sie sicher auf; denn die Geschwindigkeit der *CO*-Entwicklung steigt nahezu proportional mit dem Chloraldruck an. Die in Frage stehende Reaktion muß also zur *CO*-Bildung führen und einen Kettenträger, der die Reaktion fortsetzt, liefern. Man wird also zur Aufstellung folgender Gleichung geführt:

$$CCl_3CO + CCl_3CHO = CHCl_3 + 2\,CO + CCl_3. \qquad (3)$$

Auf Grund dieser Reaktion sollte man annehmen, daß die $CHCl_3$-Bildung durch das Anwachsen der Chloralkonzentration begünstigt wird. Wie die Versuche 130, 100, 114, 123 in Tabelle 1 zeigen, ist dies jedoch nicht der Fall. Man muß also noch das Auftreten einer weiteren Reaktion verlangen, die die Chloroformbildung wieder zurückdrängt (siehe Reaktion (6)).

Eine Reaktion mit Brom, die zur *CO*-Bildung führt, etwa der Art

$$CCl_3CO + Br_2 = CCl_3Br + CO + Br$$

kann dagegen nicht bzw. nur in untergeordnetem Maße auftreten. Dies folgt aus der Tatsache, daß die *CO*-Bildung nahezu unabhängig vom Bromdruck ist. Dagegen muß die Bildung des Bromphosgens, dessen Konzentration ja mit steigendem Bromdruck anwächst, durch eine Reaktion zwischen CCl_3CO und Brom erfolgen. Man erhält also als weitere Gleichung des Schemas:

$$CCl_3CO + Br_2 = CCl_3 + COBr_2. \qquad (4)$$

Diese Reaktion erklärt[1]) auch die Tatsache, daß die Bildungsgeschwindigkeit des *CO* mit wachsendem Überschuß von Brom über Chloral langsam absinkt, und daß bei konstantem Bromdruck nach gleichem Umsatz bei den Versuchen um so mehr Bromphosgen gebildet wird, bei denen die Anfangskonzentration des Chlorals möglichst gering war.

Eine Reaktion mit Bromwasserstoff kann natürlich erst dann eintreten, wenn sich genügende Mengen von *HBr* gebildet haben.

$$CCl_3CO + HBr = CHCl_3 + CO + Br. \qquad (5)$$

Diese Reaktion vermag zu erklären, daß gegen Ende der Reaktion die Bromwasserstoffkonzentration wieder abnimmt (Versuch 111 und 152).

[1]) Diese Erklärung gilt nur dann, wenn CCl_3-Radikale am Kettenabbruch teilhaben.

Um die weiteren experimentellen Ergebnisse zu deuten, müssen noch Reaktionen aufgefunden werden, die einmal die Chloroformbildung zugunsten der Trichlorbrommethanbildung zurückdrängen und die ferner Brom rückliefern; denn auch bei Chloralüberschuß bleibt ja nach Reaktionsende ein Rest von Brom übrig. Schließlich müssen die Reaktionen aufgestellt werden, die das mit als Hauptprodukt auftretende CCl_3Br liefern.

Für die erste Reaktion kann man wohl die von SCHUMACHER und BRAUNWARTH[1]) näher untersuchte Bildung von Trichlorbrommethan aus Chloroform und Brom im Licht verantwortlich machen. Sie verläuft nach der Bruttogleichung:

$$CHCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + HBr.$$

Zunächst hat man jedoch die Bildung von CCl_3-Radikalen zu erwarten, an die sich dann die Trichlorbrommethanbildung anschließt

$$CHCl_3 + Br = CCl_3 + HBr. \quad (6)$$

$$CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br. \quad (7)$$

Gleichung (7) gibt generell den Bildungsweg des während der Reaktion entstehenden Trichlorbrommethans wieder; denn außer bei (6) entstehen ja auch bei (3) und (4) CCl_3-Radikale.

Die gegen Ende der Reaktion, wenn viel Bromwasserstoff und Trichlorbrommethan vorhanden ist, deutlich merkliche Abnahme dieser beiden Stoffe zugunsten einer Rückbildung von Brom und Chloroform wird offenbar durch das stärkere Auftreten der Rückreaktionen von (6) und (7) bedingt.

$$CCl_3 + HBr = CHCl_3 + Br. \quad (8)$$

$$CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2. \quad (9)$$

Mit den Reaktionen (2) bis (9) dürften die Sekundärreaktionen im wesentlichen erschöpft sein.

Es ist nunmehr noch der Kettenabbruch zu diskutieren. Da, wie schon eingangs erwähnt, aus der Tatsache, daß die Geschwindigkeit mit $\sqrt{J_{abs.}}$ verläuft, zu folgern ist, daß der Kettenabbruch in bezug auf die Kettenträger in bimolekularer Reaktion erfolgt, scheidet ein unimolekularer Zerfall des CCl_3CO-Radikals aus. Ein solcher Zerfall wäre auch, wie aus einer früheren Untersuchung[2]) folgt, als äußerst unwahrscheinlich anzusehen.

[1]) H.-J. SCHUMACHER und V. BRAUNWARTH, Kolloid-Z. 89 (1939) 184.

[2]) W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

Andererseits scheidet ein Kettenabbruch über die im Dreierstoß verlaufende Bromrekombination ebenfalls aus; denn wie die Versuche mit Stickstoff und Kohlendioxydzusatz zeigten, wird der Reaktionsablauf durch den Totaldruck in keiner Weise beeinflußt. Man muß also annehmen, daß für die hier untersuchte Reaktion der gleiche Kettenabbruch verantwortlich zu machen ist, wie für die entsprechende Reaktion mit Chlor, nämlich die bimolekulare Reaktion zweier CCl_3CO-Radikale[1]).

$$2\,CCl_3CO = C_2Cl_6 + 2\,CO. \qquad (10)$$

Das gesamte Reaktionsschema setzt sich demnach aus folgenden Teilreaktionen zusammen.

$$Br_2 + h\nu = Br + Br. \qquad (1)$$
$$Br + CCl_3CHO = CCl_3CO + HBr. \qquad (2)$$
$$CCl_3CO + CCl_3CHO = CHCl_3 + 2\,CO + CCl_3. \qquad (3)$$
$$CCl_3CO + Br_2 = CCl_3 + COBr_2. \qquad (4)$$
$$CCl_3CO + HBr = CHCl_3 + CO + Br. \qquad (5)$$
$$CHCl_3 + Br = CCl_3 + HBr. \qquad (6)$$
$$CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br. \qquad (7)$$
$$CCl_3 + HBr = CHCl_3 + Br. \qquad (8)$$
$$CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2. \qquad (9)$$
$$2\,CCl_3CO = C_2Cl_6 + 2\,CO. \qquad (10)$$

Wenn es auch wegen der Kompliziertheit des Schemas wenig Sinn hat, hieraus die Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte aufzustellen, so ist es doch möglich, eine Gleichung für die CO-Bildung zu Beginn der Reaktion anzugeben, also für einen Zeitpunkt, wo noch keine Reaktionsprodukte vorhanden sind, deren Reaktionen also unberücksichtigt bleiben können. Die so gewonnene Gleichung läßt sich dann leicht am Experiment prüfen.

Bei Berücksichtigung der Reaktionen (1), (2), (3), (4), (7) und (10), das entspricht dem Beginn der Reaktion, für den

$$[CHCl_3] \sim [CCl_3Br] \sim [HBr] = 0$$

[1]) Es ist jedoch durchaus möglich, und gewisse Erscheinungen sprechen sogar dafür (siehe Anmerkung S. 88), daß auch CCl_3-Radikale bis zu einem gewissen Grade am Kettenabbruch teilhaben, z. B. nach: $2\,CCl_3 - Br_2 = 2\,CCl_3Br$.

gesetzt werden kann, erhält man bei Annahme einer erheblichen Kettenlänge — Reaktion (10) wird als *CO*-Spender vernachlässigt — für die Bildungsgeschwindigkeit des *CO* folgende Gleichung:

$$\frac{d[CO]}{dt} = 2k_3 \sqrt{\frac{J_{abs.}}{k_{10}}} [CCl_3CHO]. \qquad \text{I}$$

Dies ist aber genau die Gleichung, die zum mindesten in erster Annäherung die experimentell gefundene Geschwindigkeit der Druckerhöhung bzw. der *CO*-Bildung wiedergibt.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion berechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie q von 11 kcal. q setzt sich, wie Gleichung I anzeigt, aus $q_3 - 1/2\, q_{10}$ zusammen. Da man mit Sicherheit annehmen kann, daß q_{10} sehr klein ist, kann man den Wert der Aktivierungsenergie von Reaktion (3) gut abschätzen. q_3 dürfte einen Wert von 12 ± 2 kcal haben.

Es fragt sich nun, warum das Schema für die Reaktion zwischen Chloral und Brom so stark von dem für die Reaktion zwischen Chloral und Chlor abweicht. Vor allem ist zu klären, wieso sich bei der ersteren eine Reaktion zwischen CCl_3CO und Chloral bemerkbar macht, während eine solche Reaktion offenbar im anderen Falle (Reaktion mit Chlor) nicht auftritt.

Der Hauptgrund ist offensichtlich der, daß die Reaktion $CCl_3CO + Cl_2 = CCl_4 + CO + Cl$ schnell — sie besitzt nur eine kleine Aktivierungsenergie von $q \simeq 6$ kcal — verläuft[1]), während die entsprechende Reaktion mit Brom nicht stattfindet bzw. wegen einer großen Aktivierungsenergie nicht in Erscheinung tritt. Für die Reaktion zwischen Chloral und Chlor bedeutet dies aber, daß eine Reaktion zwischen CCl_3CO und CCl_3CHO gegenüber einer solchen mit Cl_2 völlig zurücktritt; denn auf Grund des Unterschieds in der Aktivierungsenergie von etwa 6 kcal verläuft die erste Reaktion mindestens 5000mal langsamer als die letzte. Außerdem ist bei der Reaktion zwischen CCl_3CO und CCl_3CHO ein kleinerer sterischer Faktor zu erwarten als für die entsprechende Reaktion mit Chlor. Da die Konzentrationen von Chlor und Chloral aber von gleicher Größenordnung sind, so wird die Reaktion mit Chlor die andere völlig unterdrücken. Hiermit ist diese Frage in zwangloser Weise geklärt.

[1]) W. A. Alexander und H.-J. Schumacher, loc. cit., S. 68.

Ob auch eine der Reaktion (4) des angegebenen Schemas entsprechende Reaktion mit Chlor auftritt, die zur Phosgenbildung führt, kann nicht entschieden werden. Die Möglichkeit, daß sie auftritt, besteht, sie tritt jedoch gegenüber der zur CCl_4-Bildung führenden Reaktion des Chlors mit CCl_3CO weitgehend zurück.

Die übrigen Teilreaktionen, in denen sich die beiden Reaktionen des Chlorals voneinander unterscheiden, treten ganz allgemein bei den Reaktionen des Broms auf[1]).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das angegebene Reaktionsschema in der Lage ist, die wesentlichen Erscheinungen des Reaktionsablaufes zu klären.

[1]) H.-J. Schumacher, Z. angew. Chem. **1940**, im Druck.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie.

Juni 1940.

Deutungsversuch der Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im langwelligen Ultraviolett und Sichtbaren durch Elektronenwolkenschwingungen [1]).

Von

A. Henrici.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 40.)

Da die konjugierten Doppelbindungselektronen (p-Elektronen) ungesättigter Moleküle dem Gesamtmolekül (soweit die Konjugation reicht) zugehören, wird auf Grund eines vermuteten korrespondenzmäßigen Verhaltens dieser Elektronenwolke der Versuch gemacht, ihre Eigenschwingung auf klassischem Wege (in Anlehnung an die Plasmaschwingungen bei Gasentladungen) zu berechnen und die Rotverschiebung der Absorption bei wachsender Zahl der konjugierten Doppelbindungen quantitativ zu erfassen. Es ergibt sich die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande in Abhängigkeit von der mittleren Dichte der p-Elektronen bzw. ihrer Raumerfüllung V zu $\lambda = 334{\cdot}2 \cdot \sqrt{V \cdot s_i}$.

Bei Annahme von $s = 1$ und Abschätzung von V aus röntgenographisch gemessenen Molekülabständen ergibt sich für Benzol als obere Grenze ein vernünftiger Wert für die Absorptionslage ($\lambda \approx 3000$ Å). Benzol und Naphthalin werden in Ermangelung genauer Kenntnisse über die Reichweiten der Wolke als Bezugsmoleküle gewählt und rückwärts aus der Absorptionslage auf das Ladungsellipsoid geschlossen ($r \approx 2{\cdot}6$ Å, $h/2 \approx 1{\cdot}9$ Å), das der V-Abschätzung für die höheren Glieder zugrunde gelegt wird.

Die Berechnung der λ-Werte für die carbocyclischen Verbindungen Anthracen bis Pentacen liefert die erwartete Rotverschiebung der Absorption, allerdings mit zunehmender Abweichung nach kurzen Wellen. Für die Diphenylpolyene ist die Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung wesentlich besser (Abweichung hier nach langen Wellen).

Berücksichtigung der Schwächungsfaktoren s_i [2]), die den Dielektrizitätskonstanten ε_i näherungsweise verhältnisgleich gesetzt werden und somit von den Polarisierbarkeiten b_i abhängen, liefert neben besserer Übereinstimmung im wesentlichen die Richtungsabhängigkeit der Absorption (Pleochroismus). So ergibt sich für Benzol, daß die Bande bei 2000 Å (berechnet 1920 Å) einer Elektronenschwingung senkrecht zur Ringebene entsprechen soll, während die langwelligste Bande bei 2500 Å einer Elektronenwolkenschwingung parallel der Ringebene zugeordnet wird. Die dritte Benzolbande bei 1785 Å (berechnet 1770 Å) wird als sogenannte Oberschwingung zweiter Art (doppelte Elektronendichte, $\sqrt{2}$-fache Schwingungszahl)

[1]) Die Veröffentlichung dieser Arbeit, die in großen Zügen bereits im Frühsommer 1938 vorlag, wurde durch die Fertigstellung einer anderen Arbeit sowie durch den Ausbruch des Krieges bis jetzt hinausgezögert. [2]) Der Zeiger i bezieht sich auf die jeweilige Richtung im anisotropen Einzelmolekül.

parallel der Ringebene gedeutet. Soweit Beobachtungen über die Anisotropie der Absorption vorliegen, stehen sie im Einklang mit den Erwartungen. Die Anwendung der Vorstellung ganz allgemein auf Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen erlaubt in den meisten Fällen aus ihrem Aufbau im Vergleich zu einem anderen ungesättigten Molekül den unmittelbaren Schluß auf die qualitative Lage der Absorption zu ziehen.

Einleitung.

Unter den ungesättigten organischen Verbindungen sind diejenigen mit sogenannten „konjugierten Doppelbindungen" von besonderer Bedeutung, und unter ihnen wieder nehmen die aromatischen Verbindungen eine Sonderstellung ein. Schon immer hatte man auf Grund zahlreicher physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Stoffe[1]) (so unter anderem das Nichtvorhandensein zweier Orthoisomerer z. B. beim Benzol[2]), vgl. Abb. 1) dieser durchlaufenden Konjugation eine gewisse Gemeinsamkeit der betreffenden Elektronen, ein sogenanntes „Fließen" der Doppelbindungen[3]) zuge-

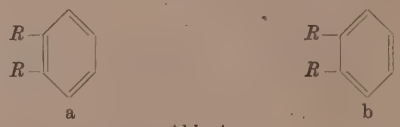


Abb. 1.

schrieben und in neuerer Zeit spricht man von einer p-Elektronenwolke[4]). Dies soll besagen, daß alle p-Elektronen, also je Doppelbindung ein p-Elektronenpaar, schalen- oder wolkenförmig dem gesamten Molekül zugehören, während die zwischen den Einzelatomen die „Einfachbindung" besorgenden Elektronenpaare nur den jeweils zu verbindenden Atomen angehören. Verlängerung der Konjugation und somit Vergrößerung des Moleküls hat somit eine Vergrößerung dieser p-Elektronenwolke zur Folge, während Doppelbindungselektronen nicht konjugierter Doppelbindungen

[1]) Vgl. R. Kremann, Naturwiss. **24** (1936) 632 bis 635. Vgl. G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 58 bis 78. Vgl. auch G. Briegleb und K. L. Wolf, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **21** (1931), Heft 3, S. 25. W. Hückel, Leipziger Vorträge **1929**. [2]) A. Kekulé, Liebigs Ann. Chem. **162** (1872) 85. Vgl. u. a. auch A. Contardi und A. Dansi, Rend. Istit. Lombardo Sci. **66** (1933) 203 bis 206. [3]) L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **279** (1894) 188. [4]) Vgl. G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 58 bis 78. Vgl. u. a. E. Hückel, Z. Physik **70** (1931) 204; **72** (1931) 310; **76** (1932) 628. Z. Elektrochem. **43** (1937) 752 bis 788, 827 bis 849. F. Hund, Z. Physik **73** (1932) 1, 565.

sowie Einfachbindungselektronen eine solche Erweiterung ihrer Raumerfüllung nicht erfahren. Irgendeinen bestimmten Ort im Molekül kann man also für ein solches p-Elektron **nicht** angeben.

Die p-Elektronen sind wesentlich lockerer gebunden als die die Einfachbindungen herstellenden s-Elektronen, da sie im Mittel kernferner und für sie die positiven Kernladungen stärker abgeschirmt sind. Daher ist auch die Trennarbeit einer Doppelbindung geringer als die von zwei Einfachbindungen. Früher deutete man das so, daß jede der beiden als gleichberechtigt angesehenen Bindungen der Doppelbindung eine geringere Bindungsstärke habe. Heute ordnet man jeder $C-C$-Bindung nur eine Einfachbindung mit der gewöhnlichen Bindungsfestigkeit zu und stellt sich die überzähligen (p-) Elektronen in einer p-Elektronenwolke zusammengefaßt vor, die nun wesentlich lockerer gebunden ist. Infolgedessen kann man sie auch, wie das schon immer geschehen ist, für die verhältnismäßig langwellige Absorption (im Gebiet $\lambda > 2000$ Å bis ins Sichtbare) verantwortlich machen, die nur bei ungesättigten organischen Verbindungen, wie z. B. Äthylen, Benzol, Phenol, Naphthalin usw., auftritt.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich nun darum, die Lage gerade dieser Absorption, für die die p-Elektronen verantwortlich gemacht werden, abzuschätzen und sie zu bestimmten Richtungen im Molekül zuzuordnen[1]). Aus den oben S. 94 schon angeführten Tatsachen sowie auch aus den verhältnismäßig großen Werten der diamagnetischen Suszeptibilität (die p-Elektronen gehören ja jeweils einer mehr oder weniger großen Zahl von Atomkernen gemeinsam an) muß man folgern, daß die p-Elektronenwolken eine verhältnismäßig große Ausdehnung haben, ihre Elektronen also in der gewöhnlichen Ausdrucksweise verhältnismäßig weitausgreifende „Bahnen" beschreiben. Dieser Umstand läßt einen korrespondenzmäßigen Übergang zum klassischen Verhalten vermuten, und es soll versucht werden, eine klassische Beschreibungsweise auf das p-Elektronensystem anzuwenden[2]).

Diese bietet den Vorteil der Anschaulichkeit und großen Einfachheit der Berechnung und dürfte somit neben der mathematisch

[1]) Die Absorptionsstärke der Banden soll an dieser Stelle nicht behandelt werden. [2]) Es ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, daß es sich hier möglicherweise um einen ganz anderen Mechanismus des Absorptionsvorganges handelt, der von dem der s-Elektronen verschieden ist.

schwierigeren und zudem weniger anschaulichen quantenmechanischen Behandlung[1]) dem experimentellen Physiker und Chemiker eine nützliche Handhabe sein, um eine grobe Übersicht der Verhältnisse der Lichtabsorption solcher ungesättigter Verbindungen und damit des Zusammenhanges von Farbe und Konstitution zu gewinnen. Eine Erfassung der feineren Züge des Absorptionsbildes verbietet sich schon aus dem Grunde, weil die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und ebenso die mit der Kernbewegung hier vernachlässigt werden soll[2]).

Grundlage der Vorstellung der Wolkenschwingung.

Der Sachverhalt der dem ganzen Molekül gemeinsamen verhältnismäßig locker gebundenen Elektronenwolke hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den Raumladungswolken in einer Gasentladung, die ebenfalls wie beim neutralen Molekül die positiven (Ionen) und negativen (Elektronen) Ladungsträger in gleicher Anzahl enthalten. Diesen Raumladungen werden je nach Dichte und Masse der Ladungsträger bestimmte Eigenschwingungen zugeschrieben, die man hier als Plasmaschwingungen bezeichnet, und deren Schwingungswert sich auf rein klassischer Grundlage aus der Schwingungsdifferentialgleichung[3])

$$m\ddot{x} = e\mathfrak{E} = e \cdot 4\pi\sigma = e4\pi Nex$$

zu[3])

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}}\ [\mathrm{sec}^{-1}] \qquad (1)$$

bestimmen läßt[4]). Hierbei ist die Dielektrizitätskonstante ε im Coulombschen Kraftgesetz gleich Eins gesetzt. Für die Elektronen-Plasmaschwingung bedeutet e und m Ladung und Masse eines Elektrons und N die Zahl der Elektronen je Kubikzentimeter. σ ist die Flächendichte der verschobenen Ladungswolke am Ort der durch diese Verschiebung aufgetretenen positiven bzw. negativen Ladung. Die oben berechnete Eigenschwingung gilt ganz allgemein für eine irgendwie geartete Ladungsverschiebung, wie Engel und Steenbeck[3]) nachweisen. Für die Plasmaschwingung in einer Gasentladung er-

[1]) A. L. Sklar, J. chem. Physics **5** (1937) 669 bis 681. Th. Förster, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287 bis 306. Z. techn. Physik **19** (1938) 611 bis 614. Z. Elektrochem. **45** (1939) 548 bis 573. [2]) Vgl. hierzu auch S. 100. [3]) A. v. Engel und M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen. Berlin 1932. Bd. 1, S. 203ff. Ableitung der Formel (1) vgl. ebenda. [4]) Hierbei sei auf den nahen Zusammenhang mit der klassischen Dispersionsformel hingewiesen.

rechnet sich für eine Dichte von im allgemeinen[3]) $N \approx 10^{10}$ Elektronen/cm³ eine Eigenschwingung mit $\lambda \approx 30$ cm, also eine sehr große Wellenlänge.

Es wurde nun auf Grund des vermuteten korrespondenzmäßigen Verhaltens der p-Elektronenwolken der Versuch unternommen, Elektronenwolkenschwingungen ähnlicher Art auch innerhalb der ungesättigten Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen anzunehmen. Dieser Vergleich läßt sich bemerkenswerterweise am zwanglosesten mit der Vorstellung durchführen, daß das einzelne Elektron räumlich über das ganze Molekül verteilt ist, also eine Art Ladungswolke darstellt, eine Vorstellung, wie sie ja auch von der Quantenmechanik gefordert wird. Wir machen hier aber nun (im Gegensatz zur quantenmechanischen Auffassung[1])) für die Bestimmung der Ladungsdichte N die Annahme, daß die Ladungswolke des einzelnen p-Elektrons wie auch die der Gesamtheit aller p-Elektronen gleichmäßig den ihr im Molekül zur Verfügung stehenden Raum erfüllt und erhalten so eine mittlere Ladungsdichte[2])[3]). (Betr. der Reichweiten vgl. unten S. 101 und 105.)

Diese Wolke kann gegen die positiven Kernladungen bzw. gegen den positiven Molekülrumpf schwingen, wenn sie angestoßen wird. Dabei wird sich der Ladungsschwerpunkt nur um ein geringes verschieben, so daß an beiden Molekülenden nur geringe Überschußladungen auftreten, die wie zwei Flächenbelegungen aufeinander wirken.

Für diesen Schwingungsvorgang läßt sich die gleiche Schwingungsdifferentialgleichung ansetzen wie für die Plasmaschwingung, die zu der gleichen Schwingungsformel (1) führt, da auch hier die Schwingungsweite dieser Elektronenwolkenschwingung als klein gegen den Durchmesser der Wolke anzusehen ist. Hierbei ist klar, daß eine solche Darstellung nur eine erste Näherung sein kann, und daß insbesondere ein Vergleich mit der Plasmaschwingung nur mit Vorsicht zu benutzen ist.

[1]) Für ein bestimmtes quantenmechanisches Näherungsverfahren ergibt sich in der Ringebene des Moleküls eine Knotenfläche der Eigenfunktion und damit dort die Ladungsdichte Null. (Vgl. E. Hückel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 752 bis 788, 827 bis 849.) [2]) In Wirklichkeit wird natürlich die Ladungsdichte nicht überall die gleiche und an bestimmten Raumstellen sogar Null sein. Ein Nullwerden in der Ringebene wird hier nicht angenommen. [3]) Diese Annahme wird z. B. auch von G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 84 gemacht.

Der Schwächungsfaktor für die Coulombsche Kraftwirkung von Ladungen, der ja eine Folge der Polarisation der Moleküle ist, wird im Fall der Betrachtung der Gesamtmaterie als Dielektrizitätskonstante ε bezeichnet. In unserem Fall, wo es sich nur um ein einzelnes Molekül unabhängig von den Nachbarmolekülen handelt, kommt entsprechend die Rückwirkung der Polarisation der übrigen Elektronen nur dieses Moleküls auf unsere Elektronenschwingung in Betracht, die nicht (bzw. nicht wesentlich) an der in Frage stehenden Schwingung beteiligt sind. Auch in diesem Fall ist also eine Schwächung der rücktreibenden Kraftwirkung in Rechnung zu stellen, deren Größe natürlich von dem Wert der Dielektrizitätskonstante ε verschieden sein wird. Der Schwächungsfaktor[1]) soll daher hier mit dem Buchstaben s bezeichnet werden. Wenn auch selbstverständlich zwischen s und ε eine Beziehung besteht, so läßt sich doch vorläufig über ihren Zusammenhang nichts aussagen. In erster Näherung wollen wir s zunächst gleich Eins setzen und erst später (vgl. S. 112ff.) berücksichtigen.

Um den Zusammenhang der Eigenschwingung dieser p-Elektronenwolke (Absorptionsstelle) mit der Molekülgröße in anschaulicherer Weise hervortreten zu lassen, wird in Gleichung (1) statt der Dichte N die Raumerfüllung V eingeführt,

$$V = 1/N,$$

d. h. also der Raum, den ein p-Elektron bei der Dichte N einnimmt. Gleichzeitig soll statt der Schwingungszahl ν die Wellenlänge λ eingeführt werden. Die Gleichung (1) lautet somit nach Umformung und Einsetzen der Konstanten $e = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ e.s.E., $m = 9{\cdot}00 \cdot 10^{-28}$ g, $c = 2{\cdot}998 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1},

$$\lambda = 334{\cdot}2 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V} \text{ cm} = 334{\cdot}2 \sqrt[3]{V} \text{ Å}. \qquad (1a)$$

In dem Zahlenfaktor 334·2 ist der Umrechnungsfaktor von cm^3 in Å^3 sowie von cm in Å enthalten, so daß in der Gleichung (1a) die Raumerfüllung V in Å^3 einzusetzen ist. Man erhält sodann die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande in Å-Einheiten. Aus der Formel (1a) ersieht man, wie mit größer werdendem Molekül und somit größer werdender p-Elektronenraumerfüllung die Absorptionsstelle nach langen Wellen rückt.

Es sei aber nochmals unterstrichen, daß es sich hier nur um die Absorption seitens der die konjugierten Doppelbindung tätigenden p-Elektronen handelt. Denn nur sie vergrößern (wie oben S. 94

[1]) Man könnte ihn vielleicht als „innere Dielektrizitätskonstante" bezeichnen.

bereits gesagt) mit größer werdender Konjugation in entsprechender Weise ihre Raumerfüllung V und verschieben somit ihre Absorptionslage nach langen Wellen.

Als Gegenbeispiel sei unter anderem die Absorption der *CO*-Gruppe der gesättigten aliphatischen Ketone (mit einer einzelnen Doppelbindung) angeführt, deren langwelligste Absorptionsbande bei $\lambda \approx 2700$ Å nur eine verhältnismäßig sehr geringe Abhängigkeit vom übrigen Kohlenwasserstoffrest zeigt[1]). Die Länge der Kohlenwasserstoffkette hat also in erster Näherung keinen Einfluß auf die Raumerfüllung der *CO*-Doppelbindungselektronen, die für diese Absorption verantwortlich sind.

Ebenfalls solche Stoffe vermögen ihre Absorptionslage trotz hoher Doppelbindungszahl nicht nach langen Wellen (bis ins Sichtbare) zu verschieben, wenn diese Doppelbindungen nicht konjugiert sind. So absorbiert z. B. der Kautschuk mit mehreren Hundert Doppelbindungen[2]) erst ab etwa 2000 Å[3]).

Anwendung auf die carbocyclischen Verbindungen Benzol, Naphthalin, Anthracen, Naphthacen, Pentacen.

Bestimmung der p-Elektronenraumerfüllung.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst die aromatischen Verbindungen, und zwar ihre einfachsten Vertreter Benzol bis Pentacen (2,3-6,7-Dibenzanthracen), behandelt werden.

Die Bestimmung der Absorptionslage des zu betrachtenden Moleküls setzt also nach obiger Formel (1a) lediglich die Kenntnis der Elektronendichte der p-Elektronenwolke in dem betreffenden Molekül oder, was dasselbe ist, der p-Elektronenraumerfüllung voraus.

In einer solchen Bestimmung einer Raumerfüllung liegt aber sofort eine Schwierigkeit, da man über die Reichweite dieser Elektronenwolken vorerst keine genauen Angaben machen kann. Nach quantenmechanischen Vorstellungen ist die Verteilung der Ladungsdichte überhaupt keine räumlich scharf begrenzte[4]). Im folgen-

[1]) O. F. Rice, Proc. Roy. Soc. London (A) **91** (1928) 76. K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39 bis 76. G. Briegleb und K. L. Wolf, Fortschr. Chem., Physik. physik. Chem. **21** (1931) Heft 3, S. 24. [2]) H. Staudinger, Helv. **5** (1922) 785. Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3019. [3]) G. Scheibe und R. Pummerer, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 2163. [4]) Vgl. auch G. Briegleb und K. L. Wolf, a. a. O., S. 27 (Schwierigkeit der Abgrenzung der Atombezirke im Molekül). Eine tatsächliche praktische obere Abgrenzung der Raumerfüllung läßt sich aber aus den Gitterabständen bestimmen. Vgl hierzu S. 101.

den soll aber eine räumlich begrenzte und zudem eine mittlere Dichte angenommen werden, wie sie sich bei gleichmäßiger Ladungsverteilung über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum einstellen würde[1]).

Man sieht aus der Formel: würde die wirksame Dichte und damit die Raumerfüllung eine scharf bestimmte sein, so erhielte man eine scharfe Spektrallinie als langwelligste Eigenschwingung. Tatsächlich muß man aber — von der oben[1]) bereits erwähnten Dichteunschärfe abgesehen — noch die durch die Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung[2]) sich ergebende Raumerfüllungs- bzw. Dichteschwankung berücksichtigen, die zur Folge hat, daß man statt einer schmalen scharfen Linie eine breitere Bande erhält. Diese Kopplung soll aber, wie S. 96 schon gesagt, vorerst nicht berücksichtigt werden, d. h. die Kerne werden als feststehend betrachtet. Ebenfalls sollen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander (u. a. Lösungsmitteleinfluß) unbeachtet bleiben[3]).

Die mit den so abgeschätzten Dichten berechneten Eigenschwingungen entsprechen daher den „$o-o$-Übergängen" des langwelligsten „Elektronensprungs" im dampfförmigen Molekül. Da die $o-o$-Bande in einer Schwingungsbandenfolge oft nicht mit Sicherheit zuzuordnen ist[4])[5]) (in manchen Fällen entspricht sie wohl der langwelligsten Einzelbande) soll im folgenden der Schwerpunkt der Absorption, und, da überdies die Abschätzung keine allzu große Genauigkeit beanspruchen darf, so daß also die mehr oder weniger geringen Verschiebungen des Absorptionsschwerpunktes in den verschiedenen Zuständen des Moleküls unberücksichtigt bleiben können, soll die Absorption des in irgendeinem Zustand (gelöst, flüssig oder fest) gemessenen Stoffes zum Vergleich herangezogen werden[6]).

---

[1]) Vgl. Anm. 1, 2, 3, S. 97. [2]) Je nach der Kopplungsstärke wird durch die Kernschwingung bzw. Moleküldrehung die Elektronenwolke mitgenommen. [3]) Die Änderungen der Bandenlage bei Benzol in den verschiedenen Lösungsmitteln sind gering und betragen nur etwa 10 bis 20 Å (bzw. 200 bis 300 cm^{-1}). Vgl. hierzu K. Lauer und R. Oda, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 130, 141, 851. Ebenso ist die Benzolabsorption in den drei verschiedenen Aggregatzuständen nahezu gleich. [4]) Für Benzol wurde in einer neueren Arbeit von H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar und E. Teller (J. chem. Physics **7** (1939) 207 bis 220) der $o-o$-Übergang zu 38089 cm^{-1} bestimmt. Vgl. aber Anm. 2, S. 105. [5]) Zur Schwierigkeit der Bandenzuordnung vgl. auch S. 119. [6]) Vgl. Anm. 3, S. 100 und Anm. 3, S. 115.

Zunächst soll Benzol betrachtet werden, das für die homologe Reihe Benzol bis Pentacen als Bezugsmolekül benutzt werden soll. Um nun zu prüfen, ob die Annahme eines klassischen Verhaltens der aromatischen Moleküle hinsichtlich der Absorption überhaupt zutrifft und somit die nach der einfachen Formel (1a) bestimmte Absorptionslage zu vernünftigen Werten führt, soll für die Raumerfüllung zunächst ein überschlagsmäßiger Wert bestimmt werden, der gleichzeitig eine obere Grenze darstellt. Hierzu sollen die röntgenographisch gemessenen Molekülabstände im Kristall (Hauptidentitätsperioden) herangezogen werden (vgl. Tabelle 1, S. 104). In Wirklichkeit wird vermutlich die Reichweite der p-Elektronenwolke kleiner sein[1]). Da nun, wie sich aus Tabelle 1, S. 104 ergibt, die Röntgenmessungen für Naphthalin, Anthracen und Naphthacen die gleichen $J_{''}$- und $J_{'}$-Werte ergeben haben[2]), darf man schließen, daß sie und damit die abzuschätzenden Reichweiten angenähert auch für Benzol gelten[3]).

Der doppelte Abstand von Naphthalinebene zu Naphthalinebene (errechnet aus dem Wert $J_{'}$ mittels $d_{''} = J_{'} \cdot \sin\beta$ für monokline Kristalle[4])) beträgt 7·6 Å, der einfache Abstand also 3·8 Å, so daß die Tiefenreichweite der p-Elektronenwolke ober- und unterhalb der Naphthalinebene insgesamt also höchstens 3·8 Å beträgt[5]). Die Reichweite innerhalb der Ebene über das C-Kerngerüst hinaus läßt sich aus dem J_c-Abstand zu höchstens $1{\cdot}42 + {}^1{}_2 \cdot (8{\cdot}68 - 5{\cdot}00)$ Å $= 3{\cdot}26 \approx 3{\cdot}2$ Å (vom Ringmittelpunkt aus gerechnet) abschätzen[3]). Dieser Wert wird voraussichtlich zu groß sein, da die p-Elektronenwolke sicherlich nicht die H-Kerne samt den C - H-Bindungselektronen mit einschließt (vgl. hierzu S. 105/106).

Da Benzol in der Ringebene drehsymmetrisch ist, kann man also die obere Grenze der p-Elektronenreichweite in dieser Ebene durch einen Kreis vom Halbmesser $r < 3{\cdot}2$ Å beschreiben und die Tiefenreichweite (ober- und unterhalb der Ringebene je 1·9) insgesamt zu $h \approx 3{\cdot}8$ Å annehmen. Dies liefert, wenn man näherungsweise eine ellipsoidale Ladungsverteilung annimmt, der man gegenüber

[1]) Vgl. hierzu S. 101 unten, S. 105. [2]) E. Hertel und H. W. Bergk, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 319 bis 333. [3]) Auch im flüssigen Benzol sind nahezu diese Abstände röntgenographisch gefunden worden. Vgl. W. C. Pierce, J. chem. Physics **5** (1937) 717 bis 720. [4]) E. Hertel und H. W. Bergk, loc. cit. [5]) Der Graphitschichtenabstand beträgt 3·35 bis 3·41 Å; die „p-Elektronenwolke" ist hier also stärker eingegrenzt.

einer anderen, z. B. zylindrischen Verteilung schon aus Wahrscheinlichkeitsgründen den Vorzug geben sollte[1]), eine Raumerfüllung

$$V_{\text{Benzol}} = \frac{4\pi}{3} r^2 \cdot \frac{h}{2} < \frac{4\pi}{3} \cdot 3{\cdot}2^2 \cdot 1{\cdot}9 \qquad (2)$$
$$< 81{\cdot}5\ \text{Å}^3.$$

Um nun nach Formel (1a) die der Elektronenwolkenschwingung bei dieser oberen Grenze der Raumerfüllung (bzw. Dichte) zukommende Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande berechnen zu können, muß man zunächst wissen, wieviel p-Elektronen an dieser Schwingung anteilig und daher für die hier eingehende Dichte maßgeblich sind, da doch alle 6 p-Elektronen als Wolke den gleichen Raum einnehmen. Es zeigt sich, daß man zu der richtigen Größenordnung der Absorptionslage kommt, wenn man die übliche Annahme macht, daß im allgemeinen in jedem Molekül höchstens immer nur ein Elektron „angeregt" ist bzw. schwingt[2])[3]). Man kann daher in der Formel (1a) für V unmittelbar die abgeschätzten Werte für die Raumerfüllungen einsetzen (vgl. hierzu auch S. 110).

Tut man dies, so ergibt sich für Benzol mit der oberen Grenze der Raumerfüllung

$$\lambda_{\text{Benzol}} < 334{\cdot}2 \cdot \sqrt{81{\cdot}5} < 3015\ \text{Å} \approx 3000\ \text{Å}.$$

(Für zylindrische Ladungsverteilung würde man $V \approx 122\ \text{Å}^3$ und $\lambda \approx 3700\ \text{Å}$ erhalten.)

Da der Schwerpunkt der langwelligsten Absorptionsbande des Benzols bei 2500 Å liegt, sieht man, daß die oben entwickelte Vorstellung zu der richtigen Größenordnung der Absorptionslage führt und somit der beschrittene Weg zur näherungsweisen Abschätzung der Absorptionsgebiete gerechtfertigt erscheint. Der berechnete Wert von etwa 3000 Å bestätigt auch die obige Annahme, daß es sich um eine obere Grenze handelt.

Da sich nun aber genauere Werte für r[4]) und h und somit V vorerst nicht angeben lassen, andererseits aber aus der richtigen

[1]) Vgl. hierzu Anm. 1, S. 103. [2]) Dies hängt voraussichtlich damit zusammen, daß die 6 p-Elektronen im Molekül unterschiedlich sind. [3]) Man kommt formal zu dem gleichen Ergebnis, d. h. der gleichen Dichte bzw. Raumerfüllung, wenn man zwar alle 6 p-Elektronen als beteiligt ansieht, aber für jedes die gleiche Raumerfüllung ansetzt, also für die 6 p-Elektronen den 6fachen Raum nimmt. [4]) Vgl. hierzu Kath. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 149 bis 161, wo aus der diamagnetischen Suszeptibilität für Benzol ein Bahnhalbmesser in der Ebene von 1·55 Å bestimmt wird.

Größenordnung der Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Absorptionslage auf eine angenäherte Richtigkeit unserer Grundvorstellungen geschlossen werden darf, so sei es gestattet, rückwärts aus der Lage des Schwerpunktes der langwelligsten Absorptionsbande des Benzols einen Wert für die Raumerfüllung zu ermitteln und sie für die übrigen Moleküle zugrunde zu legen.

Aus der Formel (1a) folgt

$$V = \frac{\lambda^2}{334{\cdot}2^2} = \left(\frac{2500}{334{\cdot}2}\right)^2 = 56{\cdot}0\ \text{Å}^3 \approx 56\ \text{Å}^3.$$

Die gesamte Raumerfüllung der p-Elektronen im Benzol ergibt sich danach also zu etwa 56 Å^3 [1]). Bei der Annahme einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Schwerpunktslage von etwa ± 20 Å ergibt sich eine Ungenauigkeit für die Raumerfüllung von etwa $\pm 0{\cdot}8$ Å^3 [2]).

Würde man eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung für die p-Elektronen annehmen, so erhielte man einen Kugelhalbmesser von $r \approx 2{\cdot}37$ Å. Eine solche Annahme ist aber auf Grund der Anisotropie des Benzolmoleküls sicherlich nicht zulässig, was auch schon zufolge des geometrischen Baues des Moleküls nahe gelegt wird. Es wird also die Ausdehnung der p-Elektronenwolke in der Ebene größer als senkrecht zur Ebene sein, so daß $r > 2{\cdot}37$ Å und $h/2 < 2{\cdot}37$ Å anzunehmen ist, wie auch schon aus den Strukturanalysen mittels Röntgenstrahlen (vgl. S. 101) zu schließen war. Die Ladungsverteilung ist also genähert die eines Rotationsellipsoids.

Um nun die Raumerfüllungen und damit die Absorptionslagen für die höheren Glieder der aromatischen Reihe abschätzen zu können, muß man die Achsen des p-Elektronenladungsellipsoids kennen. Aus der auf S. 101 für die vorläufige Abschätzung der Raumerfüllung benutzten oberen Grenze der Reichweiten des Gesamtmoleküls läßt sich auf ein Achsenverhältnis von

$$r' : h'/2 = 3{\cdot}2 : 1{\cdot}9 = 1{\cdot}7$$

schließen, was also [3]) ebenfalls eine obere Grenze für das Achsen-

[1]) Es ist sehr bemerkenswert, daß O. Schmidt (Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 77) auf quantenmechanischem Wege eine Raumerfüllung für die p-Elektronen des Benzols von 55 Å^3 berechnet, allerdings unter Benutzung einer zylindrischen Ladungsverteilung mit $r = 2{\cdot}35$ und $h = 3{\cdot}17$ Å. [2]) Wäre man in der Lage, den genauen Wert der o, o-Bande einzusetzen, so ließe sich der V-Wert wesentlich genauer bestimmen. Vgl. auch Anm. 2, S. 105. [3]) Vgl. hierzu S. 101, 105.

verhältnis des p-Elektronenladungsellipsoids darstellen dürfte, während der untere Grenzwert mindestens etwas über Eins liegen muß (der Wert Eins bedeutet ja isotrope Ladungsverteilung).

Da sich aber auch aus der Anisotropie der Polarisierbarkeit sowie die der diamagnetischen Suszeptibilität r und h vorerst nicht ohne weiteres ermitteln lassen (da man die Anisotropie der $C-H$- und $C-C$-Einfachbindungselektronen im Benzolmolekül nicht kennt), so soll auch hier wieder ein Rückwärtsschluß aus der beobachteten Absorptionslage gezogen werden: und zwar sollen die Werte r und h aus der Änderung der Raumerfüllung des Naphthalins gegenüber der des Benzols erschlossen werden.

Der Schwerpunkt der langwelligsten Absorptionsbande des Naphthalins liegt bei etwa 3040 ($\pm$ 30) Å. Dies liefert nach der Formel (1a) für die Raumerfüllung des Naphthalins

$$V_{\text{Naphth.}} = \left(\frac{3040}{334{\cdot}2}\right)^2 = 82{\cdot}7\,(\pm 1{\cdot}7)\,\text{Å}^3 \approx 83\,\text{Å}^3.$$

Aus den röntgenographischen Vermessungen der Kristalle Naphthalin[1]), Anthracen[2]) und Naphthacen[3]) folgt (vgl. Tabelle 1), daß die Ringe eben sind und daß die Größenänderung der Moleküle in dieser Reihenfolge praktisch ausschließlich in der Richtung a_3, d. h. in der Richtung der Verbindungslinie der Ringmittelpunkte erfolgt, und zwar je Ring um 2·5 Å, und daß die Ausdehnung in den beiden anderen Richtungen a_1 und a_2 praktisch gleich (gleich der des Benzols) bleibt. Man darf daher in erster Näherung in der Ringebene eine nahezu elliptische Ladungsverteilung annehmen.

Tabelle 1.

	In Å				
	J_a	J_b	J_c	d_a	β
Naphthalin	8·29	5·97	8·68	7·6	122·7°
Anthracen	8·58	6·02	11·18	7·7	125°
Naphthacen	7·94	6·02	13·48	7·66	112°

[1]) W. H. Bragg, Proc. physic. Soc. (A) **34** (1921) 33. K. Banerjee, Indian J. Physics **4** (1930) 557 bis 573. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1933) 674 bis 688. [2]) W. H. Bragg, Proc. physic. Soc. (A) **35** (1923) 167. K. Banerjee, loc. cit. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **140** (1933) 79 bis 98. [3]) E. Hertel und H. W. Bergk, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 319 bis 333.

Für die Raumerfüllung der p-Elektronen der beiden Moleküle Benzol und Naphthalin erhält man also bei Annahme einer räumlich wieder ellipsoidalen Ladungsverteilung (vgl. Abb. 2)

$$V_{\text{Benzol}} = \frac{4\pi}{3} r_1^2 \cdot \frac{h}{2} \approx 56 \text{ Å}^3, \tag{2}$$

$$V_{\text{Naphth.}} = \frac{4\pi}{3} r_1 r_2 \cdot \frac{h}{2} \approx 83 \text{ Å}^3. \tag{2a}$$

Da

$$r_2 \approx r_1 + 1{\cdot}25 \text{ Å},$$

wobei also angenommen wird, daß die p-Elektronenwolke bei Naphthalin in der gleichen Weise über das C-Kerngerüst übergreift wie beim Benzol, so hat man zwei Gleichungen für die zwei Unbekannten r_1 und h, aus denen man beide bestimmen kann.

Sie liefern[1])

$$\begin{matrix} r \approx 2{\cdot}6\,(5) \text{ Å} \\ h \approx 3{\cdot}8 \text{ Å} \end{matrix} \qquad r : h/2 \approx 1{\cdot}4$$

und damit ein Verhältnis $r : h/2$, das mit der S. 103 abgeschätzten oberen Grenze 1·7 gut verträglich ist.

Wenn auch die Ungenauigkeit der Schwerpunktsbestimmung der Absorption eine verhältnismäßig große Schwankung der r- und h-Werte[2]) zur Folge hat, so ergeben sich doch für die Mittelwerte verhältnismäßig vernünftige Zahlenwerte bei der Annahme einer ellipsoidalen Ladungsverteilung der p-Elektronenwolke: Die Tiefenreich-

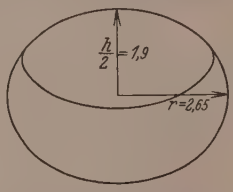


Abb. 2. Ladungsellipsoid der p-Elektronenwolke für Benzol.

[1]) Würde man eine zylindrische Ladungsverteilung mit $V_B = r^2 \pi h = 56$ Å^3 bzw. $V_N = r_1 r_2 \pi h = 83$ Å^3 annehmen, so erhielte man für r ebenfalls 2·65 Å und für h den offensichtlich zu geringen Wert von $h \approx 2{\cdot}6$ Å. Vgl. auch Anm. 3, S. 102, Anm. 1, S. 103.

[2]) Bei einer Ungenauigkeit des Schwerpunktes der Gesamtbande von etwa ±20 bis 30 Å ergibt sich für r wie $h/2$ eine Unbestimmtheit von ±0·3 Å. Würde man aber Einzelbanden (und zwar die o. o-Banden) zugrunde legen können (vgl. auch Anm. 2, S. 103), die mit mindestens ±3 Å festlegbar sind, so ergibt sich für r wie $h/2$ ein Fehler von nur noch ±0·05 Å, so daß das Verhältnis $r : h/2$ eine Ungenauigkeit von etwa ±0·1 gibt.

Da aber die o. o-Banden für die übrigen hier behandelten Molekülspektren nicht bekannt sind, soll auch die von Sponer und Mitarbeitern bestimmte o. o-Bande des Benzols (vgl. Anm. 4, S. 100) nicht zugrunde gelegt werden. Hinsichtlich der Absolutwerte für r und $h/2$ vgl. auch S. 117.

weite h entspricht erwartungsgemäß dem Abstand der Netzebenen im Kristall[1]), während die p-Elektronenwolke in der Ebene etwa bis zu den H-Kernen des Benzols reicht, deren Abstand von der Ringmitte $1{\cdot}42+1{\cdot}08=2{\cdot}5$ Å beträgt, d. h. sie umgibt also nicht etwa das gesamte Molekül einschließlich der $C-H$-Bindungselektronen.

Dieser Sachverhalt ist in bestem Einklang mit der Tatsache der verhältnismäßig großen chemischen Trägheit des Benzolmoleküls, derzufolge die Doppelbindungen (p-Elektronenwolke) nicht sehr leicht aufgebrochen werden können, so daß sich nur Substitutions- und keine Additionsumsetzungen ergeben. Erstere sind für die aromatischen, letztere für die aliphatischen ungesättigten Verbindungen kennzeichnend[2]). Äthylen z. B. mit nur **einer** Doppelbindung, bei dem die p-Elektronenwolke verhältnismäßig weiter reicht, wie sich aus der verhältnismäßig langwelligen, bis zu 2000 Å reichenden Absorption[3]) ergibt, zeigt Additionsreaktionen. Daß Benzol sich so verhält, obwohl doch die p-Elektronenwolke in der Richtung senkrecht zur Ringebene frei und ungeschützt ist, dürfte vermutlich daran liegen, daß die Polarisierbarkeit des Gesamtmoleküls in dieser Richtung wesentlich kleiner, etwa halb so groß als in den anderen Richtungen (in der Ebene) ist[4]). (Wahrscheinlich ist sogar die Teilpolarisierbarkeit aller p-Elektronen in dieser Richtung kleiner als diejenige aller $C-H$-Einfachbindungselektronen in dieser Richtung[5]).)

Versucht man, aus der von Stuart und Volkmann[6]) aus der elektrischen Doppelbrechung errechneten Anisotropie der optischen Polarisierbarkeiten einen Schluß zu ziehen auf die Anisotropie der Ladungsverteilung, so ergibt sich bei Annahme der Proportionalität der Polarisierbarkeit mit der dritten Potenz[7]) des Abstands

$$\frac{r'}{h'/2}=\sqrt[3]{\frac{b_3}{b_2}}=\sqrt[3]{\frac{123{\cdot}1\cdot 10^{-25}}{63{\cdot}5\cdot 10^{-25}}}=\sqrt[3]{1{\cdot}94}=1{\cdot}25.$$

---

[1]) Daß die Tiefenreichweite der CH- und CC-Einfachbindungselektronen senkrecht zur Ringebene geringer ist als die der p-Elektronen in dieser Richtung, ist auch (bei den dort gemachten Voraussetzungen) mit der in Anm. 1, S. 107 abgeschätzten Anisotropie der Einfachbindungselektronen verträglich. [2]) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1934. 1. Bd. S. 430ff. [3]) G. Scheibe und H. Grieneisen, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 52 bis 56. [4]) Vgl. hierzu S. 106 unten. [5]) Vgl. hierzu Anm. 2, S. 107. [6]) H. A. Stuart und H. Volkmann, Z. Physik **80** (1933) 107. Vgl. auch H. A. Stuart, Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 224. [7]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. A. Schöntag läßt sich auf Grund der Betrachtung der

Hierbei beziehen sich diese Polarisierbarkeiten auf das Gesamtmolekül und man erhält so das Verhältnis der mittleren Halbmesser der Gesamtelektronenraumerfüllung. Der Verhältniswert 1·25 ist gut verträglich mit dem oben ermittelten oberen Grenzwert 1·7 sowie dem Verhältniswert 1·4 der p-Elektronenraumerfüllung, da voraussichtlich die Anisotropie der p-Elektronen größer ist als die der Einfachbindungselektronen.

Unter Zugrundelegung der Verhältniswerte

$$(r : h/2)^3_{p\text{-El.}} = (b_3 : b_2)_{p\text{-El.}} = 1{\cdot}4^3 = 2{\cdot}75$$

und

$$(r' : h'/2)^3_{\text{Ges.-El.}} = (b_3 : b_2)_{\text{Ges.-El.}} = 1{\cdot}25^3 = 1{\cdot}94$$

kann man mit Hilfe der bekannten Molrefraktionswerte R auf Grund der Additivität der Polarisierbarkeiten einen Anhaltspunkt gewinnen für die Absolutwerte[1]) der Teilpolarisierbarkeiten (sowohl der Doppelbindungs- als der Einfachbindungselektronen) als auch für die Anisotropie der CC- und CH-Bindungen. Hieraus ist zu schließen, daß auch mit einer verhältnismäßig starken Anisotropie der Einfachbindungselektronen im fertigen Molekül gerechnet werden muß[2]).

Potentialkurve eines gebundenen Elektrons und ihrer Abhängigkeit vom Kernabstand dieser funktionelle Zusammenhang in erster Näherung annehmen, was auch mit der Dimension [cm³] der Polarisierbarkeit verträglich ist.

[1]) $R_{p\text{-El.}} = R_{\text{Ges.}} - 6R_{CH} - 6R_{CC} = (4\pi/3) \cdot N_L \cdot \alpha_{p\text{-El.}}$,

$\alpha_{p\text{-El.}} = (1/3)(2b_3 + b_2)_{p\text{-El.}} = (3/4\pi N_L)(R_{\text{Ges.}} - 6R_{CH} - 6R_{CC})$

$= 34{\cdot}3 \cdot 10^{-25}$ [cm³],

$b_3 = 2{\cdot}75\, b_2$ für die p-Elektronen,

$(1/3)(2 \cdot 2{\cdot}75\, b_2 + b_2) = (3/4\pi \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23})(26{\cdot}18 - 6 \cdot 1{\cdot}705 - 6 \cdot 1{\cdot}209)$,

$b_{2,\,p\text{-El.}} = 15{\cdot}8 \cdot 10^{-25}$ [cm³], $\quad b_{3,\,p\text{-El.}} = 43{\cdot}5 \cdot 10^{-25}$ [cm³].

Nun ist

$b_{3,\,CH} + b_{3,\,CC} = b_{3,\,\text{Ges.}} - b_{3,\,p\text{-El.}} = (123{\cdot}1 - 43{\cdot}5) \cdot 10^{-25} = 79{\cdot}6 \cdot 10^{-25}$,

$b_{2,\,CH} + b_{2,\,CC} = b_{2,\,\text{Ges.}} - b_{2,\,p\text{-El.}} = (63{\cdot}5 - 15{\cdot}8) \cdot 10^{-25} = 47{\cdot}7 \cdot 10^{-25}$.

Daraus ergibt sich

$$\frac{b_{3,\,CH} + b_{3,\,CC}}{b_{2,\,CH} + b_{2,\,CC}} = \frac{79{\cdot}6 \cdot 10^{-25}}{47{\cdot}7 \cdot 10^{-25}} = 1{\cdot}67$$

und

$$\alpha_{CH+CC} = \left(\frac{2b_3 + b_2}{3}\right)_{CH+CC} = 69{\cdot}0 \cdot 10^{-25}\ [\text{cm}^3].$$

[2]) Vgl. hierzu S. 106. — Da die CH-Bindungsrefraktion größer als die der CC-Bindung ist, hat auch die CH-Teilpolarisierbarkeit jeweils an der Summe $b_{CH} + b_{CC}$ voraussichtlich den entsprechend größeren Anteil. Daraus folgt unter anderem, daß $b_{2,\,CH} > b_{2,\,CC}$ und infolgedessen $b_{2,\,CH} > b_{2,\,p\text{-El.}}$ ist. Hier ist aber zu bemerken, daß an der Teilpolarisierbarkeit $b_{2,\,CH}$ 6 Elektronenpaare, an $b_{2,\,p\text{-El.}}$ nur 3 Elektronenpaare beteiligt sind, so daß also auf 1 Elektronenpaar gerechnet natürlich die p-Elektronen die größere Polarisierbarkeit haben.

Man kann die so ermittelten Werte der Teilpolarisierbarkeiten zur Berechnung der Bildungswärme der Molekülverbindung von Benzol mit *s*-Trinitrobenzol benutzen. Diese ist von BRIEGLEB[1]) unter Einsetzung der Gesamtpolarisierbarkeiten (α_p und α_n) zu 1·8 kcal berechnet worden. Da aber bei der Verbindungsbildung sich die Ringebenen aufeinander legen, so ist sicherlich im wesentlichen nur die Teilpolarisierbarkeit des Benzolmoleküls senkrecht zur Ringebene maßgebend. Setzt man diese ein, so erhält man den wesentlich besseren Wert von $U = U_p + U_n \approx 1$ kcal, während der gemessene Wert $U \geqq RT \approx 0{\cdot}6$ kcal beträgt.

Mit den so wahrscheinlich gemachten Werten für die Ausdehnung der *p*-Elektronenwolken[2]), also $r \approx 2{\cdot}6$ und $h/2 \approx 1{\cdot}9$ Å und der Annahme, daß die Tiefenreichweite senkrecht zur Ringebene sowie der Übergriff der *p*-Elektronenwolke über das *C*-Kerngerüst hinaus für alle homologen Moleküle bis zum Pentacen annähernd die gleiche bleibt, kann man nun die Raumerfüllung auch dieser Moleküle abschätzen und somit deren Absorptionslage bestimmen.

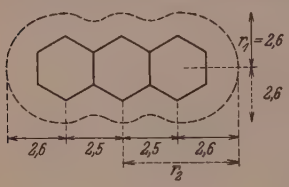


Abb. 3. *p*-Elektronenraumerfüllung für Anthracen.

So ergibt sich beispielsweise für Anthracen eine Raumerfüllung von (vgl. Abb. 3)

$$V = \frac{4\pi}{3} r_1 r_2 \cdot \frac{h}{2} = \frac{4\pi}{3} \cdot 2{\cdot}6 \cdot 5{\cdot}1 \cdot 1{\cdot}9,$$

$$V \approx 106 \text{ Å}^3.$$

Die allgemeine Formel für die näherungsweise zu berechnende Raumerfüllung[3]) der mehrkernigen aromatischen Ringe ist demnach also

$$V = \frac{4\pi}{3} r_1 \cdot \frac{h}{2} \cdot r_2 = \frac{4\pi}{3} \cdot 2{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}9 \cdot r_2 \approx 20{\cdot}7\, r_2,$$

wobei r_2 von Ring zu Ring in erster Näherung um $2{\cdot}5/2 = 1{\cdot}25$ Å wächst. Die so ermittelten Werte für die Raumerfüllungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

---

[1]) G. BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 58 bis 78. [2]) Vgl. hierzu S. 116 und 117. [3]) Das Ellipsoid liefert voraussichtlich für die höheren Glieder eine zu geringe Raumerfüllung, worauf freundlicherweise Herr Dr. TH. FÖRSTER aufmerksam machte.

Tabelle 2.

	z	r_2 Å	$V = 20{\cdot}7\, r_2$ Å^3
Benzol	3	2·6	(56)
Naphthalin	5	3·85	(83)
Anthracen	7	5·1	≈ 106
Naphthacen	9	6·35	≈ 131
Pentacen	11	7·6	≈ 157

Hier bedeutet z die Zahl der konjugierten Doppelbindungen bzw. die Zahl der p-Elektronenpaare. r_2 ist der Halbmesser[1]) der p-Elektronenwolke in der Richtung a_3 der Längserstreckung des Moleküls, d. h. der Richtung der Verbindungslinie der Ringmittelpunkte.

Bestimmung der Bandenlage.

Wie oben S. 102 schon dargelegt worden ist, ist für die wirksame Dichte bei der Elektronenwolkenschwingung offenbar nur ein einziges p-Elektron in dem gesamten im Molekül zur Verfügung stehenden Raum der p-Elektronenwolke maßgeblich.

Es ist natürlich denkbar, daß noch ein weiteres p-Elektron (oder gar noch mehrere) in den Schwingungsmechanismus einbezogen wird, was nur zu bedeuten braucht, daß die Schwingungsenergie auch auf dieses p-Elektron übergehen kann infolge der Kopplung beider. In diesem Fall verdoppelt (oder vervielfacht) sich die wirksame Elektronendichte und gibt so Anlaß zu einer Oberschwingung, die im Fall der doppelten Dichte das $\sqrt{2}$fache der Grundschwingung beträgt[2]). Diese Oberschwingungen zweiter Art, wie wir sie nennen wollen, sind also das Vielfache der Quadratwurzel ganzer Zahlen von der Grundschwingung.

Eine gleichzeitige Anregung mehrerer p-Elektronen, was ebenfalls eine entsprechende Vervielfachung der Dichte zur Folge

[1]) r_2 läßt sich näherungsweise darstellen durch die Formel

$$r_2 = 2{\cdot}6 + 1{\cdot}25 \cdot (z-3)/2 \text{ Å}. \qquad (4)$$

Da das Molekül von $z = 3$ bis 11 nur in der a_3-Richtung, und zwar um jeweils den Betrag $1{\cdot}25 \cdot 2 = 2{\cdot}5$ Å wächst und daher die Raumerfüllung um jeweils den gleichen Betrag etwa 25 Å^3 ansteigt, so kann man die Raumerfüllung durch eine Abhängigkeit von z ausdrücken

$$V_z \approx 12{\cdot}5\, z + 18{\cdot}5 \text{ Å}^3. \qquad (4\,a)$$

[2]) Vgl. hierzu Anm. 2, S. 110.

hätte, dürfte nur bei außerordentlich großer Einstrahlungsstärke (Strahlungsdichte) möglich sein.

Bei größeren Molekülen, insbesondere wenn die p-Elektronenwolke eine stärkere Einschnürung an irgendeiner Stelle des Moleküls zeigt, scheint es auch möglich zu sein, daß sich durch diese Einschnürung Teilräume bilden, in denen sich eine entsprechende Teilschwingung ausbildet, deren Schwingungswert infolge der größeren wirksamen Dichte (das schwingende Elektron nimmt dann nur den Teilraum ein) entsprechend kurzwelliger liegt[1]). Dies soll in einer folgenden Mitteilung am Beispiel des *NN'*-Diäthyl-pseudoisocyanin-*Cl* dargelegt werden. Man könnte diese Eigenschwingungen der p-Elektronenwolke als „Innere Schwingungen" oder als „Oberschwingungen dritter Art" bezeichnen. Ihre λ-Werte verhalten sich zur Grundschwingung angenähert wie die Wurzeln aus dem Verhältnis der betreffenden Raumerfüllungen.

Tabelle 3.

	V Å³	A berechnet	A beobachteter Schwerpunkt
Benzol	56	(2500)	2500[2])[3])
Naphthalin	83	(3040)	3040[4])
Anthracen	106	3440	3700[5])
Naphthacen (2,3-Benzanthracen)	131	3820	4600[6])
Pentacen (2,3-6,7-Dibenzanthracen)	157	4180	(5800)[7])

[1]) Dies kann man auch so auffassen, daß im Fall einer symmetrischen Teilung immer z. B. 2 p-Elektronen an der Schwingung anteilig werden und dadurch die entsprechend 2fache Dichte wirksam wird.

[2]) Die 1. Oberschwingung 2. Art (vgl. hier S. 109) würde bei Benzol Anlaß zu einer Absorption $\lambda = \frac{2500}{\sqrt{2}} = 1770$ Å geben. Hier liegt in der Tat der Schwerpunkt einer starken Absorptionsbande (vgl. E. P. Carr und H. Stücklen, J. chem. Physics **4** (1936) 760 bis 768; Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 57 bis 70).

[3]) Vgl. unter anderem V. Henri, „Etudes de Photochimie", Paris 1919, S. 126. V. Henri, J. Physique Radium **3** (1922) 181 (Abs. des Dampfes). Structure des Molecules, Paris 1925, S. 108ff. (Abs. des Dampfes). V. Henri und P. Steiner, C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 421.

[4]) Vgl. unter anderem V. Henri, „Etudes de Photochimie", Paris 1919, S. 126. D. Radulescu, G. Ostrogovich und F. Barbulescu, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2233, 2240. H. G. Laszlo, Z. physik. Chem. **118** (1925) 380 (Abs. des Dampfes). P. K. Seshan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **3** (1936) 148 bis 171 (Abs. des Dampfes). Anmerkung 5 bis 7 siehe S. 111.

Für die folgenden Abschätzungen wird nur die Grundschwingung eines einzigen im Molekül schwingenden p-Elektrons betrachtet. Die sich mit den in Tabelle 2, S. 109 aufgeführten Raumerfüllungen nach der Formel (1a) ergebenden Wellenlängen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt[1]).

Man sieht, daß zwar der qualitative Gang richtig zum Ausdruck kommt, daß aber die quantitative Übereinstimmung höchstens für Anthracen einigermaßen erfüllt ist, dagegen für die übrigen Verbindungen eine erhebliche mit Größerwerden der Moleküle (wachsende Zahl der konjugierten Doppelbindungen) wachsende Abweichung nach der kurzwelligen Seite vorliegt[2])[3]).

Fortsetzung der Anmerkungen zu Tabelle 3.

[5]) V. Henri, „Etudes de Photochimie", Paris 1919, S. 127. D. Radulescu, G. Ostrogovich und F. Barbulescu, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2240. E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 503 bis 519. J. Obreimow und A. Prichotjko, Phys. Z. d. Sowjetunion **1** (1932) 203 (Abs. des Dampfes). H. Göpfert, Z. wiss. Photogr. **34** (1935) 156 bis 173 (Abs. des Dampfes). P. K. Seshan, siehe Anm. 4, S. 110. [6]) D. Radulescu und F. Barbulescu, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 177 bis 188. E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 503 bis 519. P. K. Seshan, siehe Anm. 4, S. 110. [7]) E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 503 bis 519. (λ 5800 ist nicht der Schwerpunkt, sondern die langwelligste Einzelbande.)

---

[1]) Hinsichtlich dieses Vergleiches mit den Beobachtungswerten vgl. das auf S. 100 Gesagte. [2]) Vgl. auch Anm. 3, S. 108. [3]) Wendet man die Formel (1a) auf die Diphenylpolyene

$$C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$$

an, die von Hausser, Kuhn und Smakula (Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 384 bis 389) untersucht worden sind, so zeigt sich, daß die Übereinstimmung der berechneten λ-Werte mit den beobachteten eine weit bessere ist als im Fall der carbocyclischen Verbindungen. Da die Konjugation von den endständigen Phenylgruppen in die aliphatische Verbindungskette mit ihren konjugierten Doppelbindungen nicht durchläuft (daher zählen die Doppelbindungen der Phenylgruppen nicht mit), so läßt sich leider die Absorptionslage nicht aus der des Benzols heraus ermitteln. Geht man aber auch hier wieder rückwärts vor, indem man aus der Absorptionslage sowohl des Stilbens ($\lambda \approx 3060$ Å) als des Diphenylbutadiens ($\lambda \approx 3340$ Å) nach Formel (1a) die Raumerfüllungswerte $V_{\text{Stilb.}} = 83{\cdot}4$ Å^3 und $V_{\text{Diph.}} = 100$ Å^3 (bzw. das Produkt Vs, vgl. hierzu Formel (5a) S. 112) bestimmt, so erhält man den Raumzuwachs $\Delta V = 16{\cdot}6$ Å^3, den eine Gruppe $-CH=CH-$ mit sich bringt.

Mit der Annahme, daß mit wachsendem n der Diphenylpolyene der Raumzuwachs (bzw. (Vs)-Zuwachs) der gleiche ($= 16{\cdot}6$ Å^3) bleibt, erhält man die jeweiligen Schwerpunkte der langwelligsten Absorptionsbanden zu: .

Erweiterung der Schwingungsformel.

Zur Beseitigung des systematischen Ganges der Abweichung wurde versucht, die bei der Herleitung der Schwingungsformel benutzte Näherung $s-1$ fallen zu lassen und den Schwächungsfaktor s im COULOMBschen Kraftgesetz einzuführen. Es ist also

$$m\ddot{x} = \frac{1}{s_i} \cdot e \cdot \mathfrak{E} = \frac{1}{s_i} \cdot 4\pi e^2 N x,$$

was zu der Schwingungsformel führt

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m \cdot s_i}} \ [\mathrm{sec}^{-1}] \tag{5}$$

bzw.

$$\lambda_i = 334{\cdot}2 \cdot \sqrt{V \cdot s_i} \ [\text{Å}]. \tag{5a}$$

Der Zeiger i bezieht sich auf die verschiedenen Hauptrichtungen in einem anisotropen Molekül. Infolge der in den verschiedenen

n	1	2	3	4	5	6	7	11	15
$\lambda_{\text{ber.}}$	—	—	3610	3850	4085	4315	4520	5280	5950 Å
$\lambda_{\text{beob.}}$	3060	3340	3580	3840	4030	4200	4350	4810	5130 Å

Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ist also sehr gut für die niederen Glieder. Mit wachsender Zahl der konjugierten Doppelbindungen ergibt sich aber auch hier eine Abweichung, und zwar diesmal gegenüber den beobachteten Absorptionslagen eine langsam wachsende Abweichung nach längeren Wellen. Dies kann man so deuten, daß der s_3-Wert (die langwelligste Absorption wird auch hier wieder einer Elektronenwolkenschwingung in der Molekülläng serstreckung zugeordnet, was unabhängig davon ist, ob und wieweit eine Verknäuelung der Kette möglich ist) zunächst nahe bei Eins liegt und mit wachsendem n langsam kleiner wird. Für $n=11$ und $n=15$ liegen die Beobachtungen nur für Nitrobenzol als Lösungsmittel vor (vgl. R. KUHN, Z. angew. Chem. **50** (1937) 708). Die in obiger Tabelle angegebenen Werte sind für Benzol als Lösungsmittel abgeschätzt. Die Abweichung erfolgt etwa nach einer quadratischen Funktion mit n.

Trägt man λ in Abhängigkeit von der Zahl n der Doppelbindungen der Kette auf (R. KUHN, loc. cit., trägt ν statt λ auf), so zeigt sich ein parabelförmiger Verlauf, wie es der Gleichung (1a) entspricht.

Es ist bemerkenswert, daß G. N. LEWIS und M. CALVIN in einer neueren Arbeit (Chem. Rev. **25** (1939) 273 bis 328) zum qualitativen Verständnis der Rotverschiebung der Absorption dieser und anderer Körperklassen mit zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen auf klassischer Grundlage die Formel $\lambda^2 = k'n$ ableitet. Er muß hierzu allerdings die unseres Erachtens anfechtbare Voraussetzung machen, daß die Masse der schwingenden Ladung mit der Zahl n proportional anwächst, während die Federkonstante k im HOOKEschen Gesetz konstant bleibt.

Hauptrichtungen verschiedenen Hauptpolarisierbarkeiten b_i[1]) müssen auch die durch die Polarisation der übrigen Elektronen bewirkten Schwächungsfaktoren s_i im hier benutzten COULOMBschen Kraftgesetz und damit die Eigenschwingungen r_i in den verschiedenen Richtungen entsprechend verschieden sein. Somit ergibt sich zwangsläufig die Anisotropie der Absorption (Dichroismus, Pleochroismus). Der funktionelle Zusammenhang zwischen den s_i und den b_i ist allerdings vorerst nicht angebbar, wenn man auch annehmen kann, daß der Schwächungsfaktor s_i um so größer ist, je größer die Polarisierbarkeit b_i des Moleküls in der betreffenden Richtung ist. Von der stofflichen Dichte ϱ wird er in erster Näherung nicht abhängen. Nur nach Maßgabe des verhältnismäßig geringen Einflusses der Nachbarmoleküle infolge ihrer VAN DER WAALSschen Kräfte wird diese Abhängigkeit bemerkbar werden. Dies kommt in der verhältnismäßig geringen Veränderlichkeit des Absorptionsspektrums bei Änderung des Aggregatzustandes oder des Lösungsmittels zum Ausdruck.

Obwohl, wie oben S. 98 bereits gesagt wurde, der Schwächungsfaktor s mit der Dielektrizitätskonstante ε nicht identisch ist und daher die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Beziehung nicht den Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit b darstellt[2]), soll trotzdem in Ermangelung einer genaueren Beziehung über den Weg der Verhältnisbildung versucht werden, die CLAUSIUS-MOSOTTIsche Beziehung als eine erste Näherung zu benutzen. Als Bezugsmolekül soll Benzol verwendet werden. Wir setzen daher näherungsweise

$$\frac{s_{ix}}{s_{i\,\text{Benzol}}} \approx \frac{\varepsilon_{ix}}{\varepsilon_{i\,\text{Benzol}}}, \tag{6'}$$

wobei die ε-Werte aus den Polarisierbarkeiten mit Hilfe der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Gleichung

$$\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + g - 1} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{g} N_L \cdot b_i \tag{6}$$

bestimmt werden. In der Formel (6) bedeutet $4\pi g$ den „inneren Feldfaktor", der für Gase bekanntlich $4\pi 3$ beträgt, für Flüssigkeiten oder feste Stoffe aber nicht bekannt ist. Insbesondere in der Unkenntnis dieses inneren Feldfaktors, der für die verschiedenen Hauptrichtungen verschieden[3]) ist, liegt die Nichtbestimmbarkeit der

[1]) Es handelt sich hier und im folgenden immer um die Hauptwerte in den betreffenden Hauptrichtungen des Moleküls. [2]) Vgl. hierzu Anm. 3, S. 115. [3]) Vgl. B. SUNDARA RAMA RAO, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **3** (1936) 240 bis 243, 244 bis 248. K. S. SUNDARARAJAN, Z. Kristallogr. (A) **93** (1936) 245.

absoluten s_i-Werte und damit der λ_i-Werte begründet. Wir setzen versuchsweise für alle Richtungen $g = 3$ ein, dürfen aber wohl annehmen, daß durch die Verhältnisbildung zwar nicht die Größe selbst, aber der Einfluß dieser an sich unbekannten Größe wenigstens zum Teil beseitigt wird.

Da die Hauptpolarisierbarkeiten b_i, berechnet aus der elektrischen Doppelbrechung bzw. dem Depolarisationsgrad und der Cotton-Mouton-Konstante (für die *Na-D-* bzw. die grüne *Hg*-Linie) nicht für alle hier behandelten Moleküle bekannt sind und daher abgeschätzt werden müssen[1]), ist man auch aus diesem Grunde auf die Verhältnisbildung mit dem Bezugsmolekül Benzol angewiesen[1]).

Man erhält also die unbekannte Bandenlage λ_{ix} aus den Gleichungen (5a) und (6′) durch Verhältnisbildung

$$\lambda_{ix} = \lambda_{i\,\text{Benzol}} \cdot \sqrt{\frac{V_x}{V_{\text{Benzol}}} \cdot \frac{\varepsilon_{ix}}{\varepsilon_{i\,\text{Benzol}}}}\ [\text{Å}] \tag{7}$$

mit

$$\frac{\varepsilon_{ix}}{\varepsilon_{i\,\text{Benzol}}} = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} b_i\right)_x}{1 - \frac{4\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} \cdot b_i\right)_x} \cdot \frac{1 - \frac{4\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} b_i\right)_{\text{Benzol}}}{1 + \frac{8\pi}{3} N_L \left(\frac{\varrho}{M} \cdot b_i\right)_{\text{Benzol}}}. \tag{6a}$$

Die so berechneten λ_i-Werte werden zwar voraussichtlich eine bessere Angleichung an die Erfahrungswerte geben, aber es kann bei dem rohen Abschätzungsverfahren nicht erwartet werden, daß die zahlenmäßige Übereinstimmung eine vollständige ist. Sie werden aber einen ungefähren Anhaltspunkt dafür geben, wie die gegenseitige spektrale Lage für die verschiedenen Schwingungsrichtungen ist.

In der üblichen Weise wird die Hauptpolarisierbarkeit in der Längsrichtung des Moleküls (Verbindungslinie der Ringmittelpunkte) mit b_3, die der Molekülquerrichtung mit b_1 und die der Richtung senkrecht zur Ringebene mit b_2 bezeichnet. (Die entsprechenden Zeiger 1, 2, 3 gelten für den Schwächungsfaktor s bzw. die Dielektrizitätskonstante ε sowie die Absorptionslage λ). Die gemessenen bzw. die berechneten Polarisierbarkeiten sind natürlich die des Gesamtmoleküls, also aller s- und p-Elektronen. Gerade diese müssen wir einsetzen, da ja die Polarisation aller dieser Elektronen für die Coulombsche Kraftwirkung bei unserer Elektronenwolkenschwingung wirksam wird.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 118.

Um nun die Formel (7) zur Berechnung der Bandenlage sowie zu Voraussagen ihrer Schwingungsrichtung für die Moleküle Naphthalin bis Pentacen benutzen zu können, müssen die entsprechenden Werte des Bezugsmoleküls Benzol bekannt sein: 1. die λ_i- und b_i-Werte, 2. der V-Wert.

1. Für die Wolkenschwingung in der Ebene des Benzolmoleküls wird $\lambda_3\,(=\lambda_1)\approx 2500$ Å zugrunde gelegt. Die Zuordnung dieser Absorptionsbande zu einer Schwingung in der Ringebene rechtfertigt sich aus der Tatsache, daß die Polarisierbarkeit $b_3\,(=b_1)$ in dieser Ebene größer ist als senkrecht zu dieser Ebene[1]). Man wird also der größten Polarisierbarkeit infolge der lockersten Bindung die langwelligste Absorption zuschreiben.

Die Anwendung der Gleichungen (7) und (6a) auf das Benzol selbst erlaubt nun, die Absorptionslage der p-Elektronenschwingung auch senkrecht zur Ringebene zu ermitteln. Die zur Bestimmung des Verhältnisses $\varepsilon_2:\varepsilon_3$ nötigen Polarisierbarkeiten b_2 und b_3 sind aus der elektrischen Doppelbrechung von Stuart und Volkmann[1]) für Benzol zu

$$b_3=b_1=123{\cdot}1\cdot 10^{-25}\ [\mathrm{cm}^3]$$
$$b_2=\ 63{\cdot}5\cdot 10^{-25}\ [\mathrm{cm}^3]$$

für die *Na-D*-Linie berechnet worden. Man erhält sodann, da die Raumerfüllung V für beide Elektronenschwingungen als gleich anzunehmen ist,

$$\lambda_{2\,\mathrm{Benzol}}=\lambda_{3\,\mathrm{Benzol}}\cdot\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\right)_{\mathrm{Benzol}}}$$

Mit $\varrho_{\mathrm{fest}}=1{\cdot}024$[2])[3]) wird $\varepsilon_2:\varepsilon_3=0{\cdot}585$ und es ergibt sich

$$\lambda_2=1915\ \text{Å}.$$

---

[1]) H. A. Stuart und H. Volkmann, Z. Physik **80** (1933) 107. Vgl. auch H. A. Stuart, Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 224.

[2]) Als Dichte des Benzols soll hier und im folgenden stets die des festen Benzols (gemessen von S. B. Hendricks und M. E. Jefferson, J. opt. Soc. Amer. **23** (1933) 299 bis 307) eingesetzt werden, da alle übrigen mit Benzol in bezug gesetzten Stoffe fest sind.

[3]) Setzt man in Gleichung (6a) die Dichte für flüssiges Benzol ein ($\varrho=0{\cdot}879$), so erhält man einen λ_2-Wert bei 1990 Å. Würde man die Dichte des dampfförmigen Benzols einsetzen ($\varrho_4^{20°}=0{\cdot}0004$, vgl. Scheel-Roth, Phys. Tabellen, Hw. I, 273), so erhielte man ein $\varepsilon_2:\varepsilon_3$-Verhältnis von nahezu Eins und damit gar keinen Unterschied in der Absorption. Andererseits ist aber die Absorption des Benzols in allen drei Aggregatzuständen bis auf verhältnismäßig geringe Abweichungen die gleiche. Hieran tritt also mit Deutlichkeit die Unzulänglichkeit der Formeln (6a) und (6′) für die p-Elektronenwolkenschwingung zutage.

Tatsächlich liegt bei 2000 Å der Schwerpunkt einer Absorptionsbande, die die gleiche Schwingungsfeingliederung wie die Bande bei 2500 Å zeigt[1]).

Das Ergebnis der Betrachtung für Benzol ist also das, daß die langwelligste Absorptionsbande bei 2500 Å einer p-Elektronenwolkenschwingung parallel der Ringebene und die Bande bei 2000 Å einer solchen senkrecht dazu zugeordnet wird, während die Bande bei 1770 Å, gedeutet als erste Oberschwingung zweiter Art von der Grundschwingungsbande 2500 Å (vgl. S. 109 und Anm. 2, S. 110) wie diese parallel der Ringebene liegen müßte. So erfahren die drei langwelligsten Banden des Benzols, die schon immer drei verschiedenen Elektronenbewegungen (Übergängen) zugeordnet wurden, eine zwanglose Deutung im Rahmen dieser p-Elektronenwolkenschwingung.

Experimentelle Untersuchungen über die Anisotropie der Absorption des Benzols liegen bisher nicht vor[2]). Daher sind entsprechende Untersuchungen in Angriff genommen worden. Sollte sich die oben geforderte Richtungszuordnung bestätigen, so wäre dies eine Stütze für die Berechtigung nicht nur der hier entwickelten Vorstellung der p-Elektronenwolkenschwingung, sondern auch der oben S. 113 in der Gleichung (6′) benutzten Näherung.

2. Das Ladungsellipsoid der p-Elektronen und damit ihre Raumerfüllung V war oben S. 104f. unter der Voraussetzung von $s=1$ bestimmt worden. Es soll nun geprüft werden, ob und wie die so gewonnenen Werte für r und h und damit V sich ändern, wenn der Schwächungsfaktor s berücksichtigt wird, wobei wieder von der Gleichung (6′) Gebrauch gemacht werden soll. Die Gleichungen (2) und (2a) der S. 105 lauten daher jetzt

$$(V\cdot s_3)_{\text{Naphth.}} = \frac{4\pi}{3} r_1 (r_1 + 1{\cdot}25)\cdot \frac{h}{2}\cdot s_{3\,\text{Naphth.}} = \left(\frac{\lambda_{3\,\text{Naphth.}}}{334{\cdot}2}\right)^2 = 83\,[\text{Å}^3], \quad (2')$$

$$(V\cdot s_3)_{\text{Benzol}} = \frac{4\pi}{3} r_1^2 \frac{h}{2}\cdot s_{3\,\text{Benzol}} = \left(\frac{\lambda_{3\,\text{Benzol}}}{334{\cdot}2}\right)^2 = 56\,[\text{Å}^3]. \quad (2\,a')$$

Durch Verhältnisbildung erhält man dann

$$\frac{r_1 + 1{\cdot}25}{r_1}\cdot\frac{s_{3\,\text{Naphth.}}}{s_{3\,\text{Benzol}}} \approx \frac{r_1 + 1{\cdot}25}{r_1}\cdot\frac{\varepsilon_{3\,\text{Naphth.}}}{\varepsilon_{3\,\text{Benzol}}} = \left(\frac{3040}{2500}\right)^2 = 1{\cdot}48. \quad (2'')$$

[1]) Vgl. V. Henri, Structure des Molecules. Paris 1925. S. 108ff. G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Linström, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 283 bis 304. E. P. Carr und H. Stücklen, J. chem. Physics **4** (1936) 760 bis 768. Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 57 bis 70. [2]) Solche Untersuchungen sind bei den hier behandelten Stoffen bisher nur am Naphthacen im Sichtbaren und am Anthracen im nahen Ultraviolett durchgeführt worden. Vgl. hierzu S. 121f.

Einsetzen der Formel (6a) für das ε-Verhältnis unter Benutzung der hier vorweggenommenen Abschätzung[1]) für die Polarisierbarkeit b_3

$$b_{3\,\text{Naphth.}} = b_{3\,\text{Benzol}} \cdot \frac{r_1 + 1{\cdot}25}{r_1}$$

liefert eine Gleichung für r_1, aus der sich der Wert $r_1 \approx 2{\cdot}6$ Å ermitteln läßt. Setzt man diesen Wert in die Gleichung (2″) ein, so ergibt sich, daß das Verhältnis

$$\frac{\varepsilon_{3\,\text{Naphth.}}}{\varepsilon_{3\,\text{Benzol}}} \approx 1$$

ist. Da für den h-Wert der obere Grenzwert, für den der Betrag von $h = 3{\cdot}8$ Å wahrscheinlich gemacht wurde (vgl. S. 101), eingesetzt wurde, so scheint es berechtigt, diesen Wert ungeachtet einem Schwächungsfaktor $s \geqq 1$ beizubehalten[2]).

Würde man in den Formeln (2′) und (2a′) statt der Absorptionsschwerpunkte die langwelligeren sich entsprechenden Einzelbanden 3125 Å für Naphthalin und 2587 Å[3]) für Benzol als o,o-Banden einführen, so würde sich am obigen Ergebnis für r nichts Wesentliches ändern: das λ-Verhältnisquadrat hat dann den Wert $\approx 1{\cdot}46$.

Die oben S. 105 vorgenommenen Abschätzungen für r und h und damit für die p-Elektronenraumerfüllungen V bleiben somit auch bei Berücksichtigung des Schwächungsfaktors s praktisch erhalten. Es sei hier aber nochmals auf die Unsicherheit hinsichtlich der Absolutwerte hingewiesen, die in der ungenauen Kenntnis der Polarisierbarkeit von Naphthalin wie überhaupt in der Anwendbarkeit der Formel (6′) liegt. Da wir aber hier nur Verhältnisse der Raumerfüllungen verschiedener Moleküle bilden, dürfte diese Unsicherheit der Absolutwerte nicht so wesentlich ins Gewicht fallen.

Anwendung der erweiterten Schwingungsformel auf Naphthalin bis Pentacen.

Zur Vorausberechnung der Absorptionslagen für die p-Elektronenwolkenschwingung in den verschiedenen Hauptrichtungen bei den Molekülen Naphthalin bis Pentacen sind, da die V-Werte bereits oben (S. 109, Tabelle 2) abgeschätzt wurden, soweit alle Voraussetzungen gegeben, wenn die Polarisierbarkeiten in den verschiedenen Richtungen sowie die Dichten der Stoffe bekannt sind. Da die b-Werte

---

[1]) Vgl. unten. [2]) Man darf daher vielleicht umgekehrt schließen, daß der s-Wert für Benzol (wie auch für Naphthalin) nahe bei Eins liegt. [3]) H. G. de Laszlo, Z. physik. Chem. 118 (1925) 381.

nicht für alle hier behandelten Stoffe vorliegen[1][2]), sollen sie hier abgeschätzt werden, und wir benutzen zu dieser Abschätzung eine ähnliche Näherung, wie sie sich hinsichtlich der Molekülausdehnung schon (S. 104 und 108) bei der V-Ermittlung gut bewährt hatte, nämlich: Die Polarisierbarkeit wächst nur stark in der Längsrichtung a_3 des Moleküls, und zwar näherungsweise mindestens im Verhältnis der Längsdurchmesser (bezogen auf Benzol), während die Polarisierbarkeit in der a_1- und a_2-Richtung sicherlich auch etwas wächst, aber mangels einer Abschätzungsmöglichkeit gleich der des Benzols angenommen werden soll. Insbesondere für die höheren Glieder muß man wohl eine erhebliche Vergrößerung der Polarisierbarkeit und damit stärkere Rotverschiebung für die Absorptionslage der Richtung a_1 und a_2 annehmen, als sie in Tabelle 5, S. 120 berechnet wurde[2])[3]). Diese Abschätzung liefert Polarisierbarkeitsverhältnisse (bezogen auf Benzol) für die Moleküllängsrichtung, die in Tabelle 4

Tabelle 4.

	Längsdurchmesser $2r_2$[4]) Å	$\frac{b_{3\,x}}{b_{3\,\text{Benzol}}} = \frac{2r_{2\,x}}{2r_{2\,\text{Benzol}}}$	$b_3 \cdot 10^{25}$
Benzol	5·2	—	≈123
Naphthalin	7·7	1·48	≈180
Anthracen	10·2	1·96	≈240
Naphthacen	12·7	2·44	≈300
Pentacen	15·2	2·92	≈360

[1]) Die optischen Hauptpolarisierbarkeiten des Naphthalins sind von mehreren Forschern bestimmt worden: G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 268; G. Berger, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 105; M. Ramanadham, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **1** (1935) 425 bis 430; K. S. Sundararajan, Z. Kristallogr. (A) **93** (1936) 245, die zum Teil außerordentlich stark voneinander abweichen. Sundararajan gibt aus Bestimmungen der Hauptbrechzahlen am Kristall für b_3 eine untere Grenze von $b_3 = 209{\cdot}5 \cdot 10^{-25}$, für b_2 eine obere Grenze von $b_2 = 120 \cdot 10^{-25}$ und für b_1 einen Wert $b_1 = 180 \cdot 10^{-25}$. Man sieht hieraus, daß die oben abgeschätzten Werte tatsächlich Mindestwerte sind, der für b_3 etwa um 14% zu niedrig liegt. Da nun einerseits die Werte für Naphthacen und Pentacen nicht bekannt sind, andererseits aber auch die Werte für Naphthalin nicht eindeutig festliegen, soll im folgenden die oben angegebene näherungsweise Abschätzung mit Hilfe der Moleküldurchmesser vorgenommen werden. [2]) Sundararajan (a. a. O.) hat auch für Anthracen die Hauptpolarisierbarkeiten bestimmt zu $b_3 = 274 \cdot 10^{-25}$, $b_1 = 259 \cdot 10^{-25}$, $b_2 = 160 \cdot 10^{-25}$. Unsere Schätzung für b_3 liegt also wieder etwa 12·5% zu niedrig. [3]) Vgl. hierzu S. 121f. das Beispiel des Naphthacens. [4]) Vgl. hierzu Gleichung (4), S. 109.

für die verschiedenen hier betrachteten Verbindungen zusammengestellt sind.

Bestimmt man nun bei Naphthalin für die beiden anderen Hauptrichtungen a_1 und a_2 die Absorptionslagen unter der oben gemachten Annahme für die Polarisierbarkeiten in diesen Richtungen, so erhält man[1]) unter Benutzung der Formeln (7) und (6a)

$$\lambda_1 = 2500 \sqrt{\frac{83}{56} \cdot 0{\cdot}71} \qquad \text{Beobachtet}$$
$$\lambda_1 \approx 2560 \text{ Å}. \qquad \lambda \approx 2700 \text{ Å}.$$

$$\lambda_2 = 1990 \sqrt{\frac{83}{56} \cdot 0{\cdot}83} \qquad \text{Beobachtet}$$
$$\lambda_2 \approx 2220 \text{ Å}. \qquad \lambda \approx 2100 \text{ Å}.$$

Die Ergebnisse der Bestimmung der Absorptionslagen für die übrigen Verbindungen sind in Tabelle 5 (S. 120) zusammengefaßt.

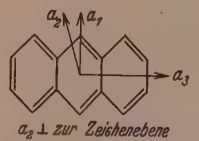
Hinsichtlich des Vergleichs der berechneten Werte mit den Beobachtungsergebnissen ist noch folgendes zu sagen: Die Aufteilung der Absorptionsspektren in verschiedene Elektronenbanden[2]), wie sie bei dem Vergleich hier vorgenommen worden ist, ist aus dem Aussehen der Banden sehr wahrscheinlich berechtigt und entspricht auch schon früheren Deutungen[3]). Natürlich ist das Herausschälen der Einzelbanden und somit die Bestimmung ihrer Schwerpunkte immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Insbesondere können Schwierigkeiten entstehen, wenn Banden, die verschiedenen Elektronenschwingungen zugehören, einen Abstand von der Größenordnung einer möglichen Kernschwingung haben (vgl. hierzu S. 122).

Die Tabelle 5 zeigt, daß das wesentliche Ergebnis der Erweiterung der Schwingungsformel nicht in einer genauen quantitativen Übereinstimmung der Absorptionslagen mit den Erfahrungswerten liegt, was bei dem rohen Abschätzungsverfahren und der Unkenntnis einiger Größen[4]) auch nicht weiter verwundert, wenn auch der quantitative Gang besser dargestellt wird als in der einfachen Schwingungsformel, sondern darin, daß sie eine Aussage über die Richtungs-

---

[1]) Mit den von Sundararajan bestimmten Werten der Hauptpolarisierbarkeiten ergäbe sich für Naphthalin $\lambda_3 = 3370$, $\lambda_1 = 3050$, $\lambda_2 = 2630$ Å, wenn man ebenfalls als inneren Feldfaktor $4\pi/3$ für alle Richtungen annimmt. [2]) Vgl. hierzu auch S. 100. [3]) Vgl. unter anderem G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 58 bis 78. [4]) Vgl. auch Anm. 3, S. 108.

Tabelle 5.

	Richtung	Polarisierbarkeit $b \cdot 10^{25}$	V	Dichte ϱ	Mol.-Gewicht M	$\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_{\text{Benzol}}}$	g	Wellenlänge in Å: Berechnet	Wellenlänge in Å: Beob. Schwerpunkt	Von Förster[10]) berechneter langwelligster Bandenschwerpunkt
Benzol	a_3	123	56	1·024	78		3	(2500)[1])	2500[2])	2450
	a_1	123								
	a_2	63·5						1920	2000[3])	
Naphthalin	a_3	180 [210][4])	83	1·15	128	≈ 1 [1·23][4])	3	(3040) [3370][4])	3040[5])	
	a_1	123 [180]				0·71 [≈ 1]		2560 [3050]	2700	2950
	a_2	63·5 [120]				0·83 [1·17]		2220 [2630]	2100	
Anthracen	a_3	240 [274]	106	1·24	178	1·03 [1·23]	3	3500 [3810]	3700[6])	
	a_1	123 [259]				0·60 [1·17]		2665 [3720]	2800	3650
	a_2	63·5 [160]				0·76 [1·20]		2385 [2990]	2500	
Naphthacen	a_3	300	131	1·35	228	1·125	3	4050	4600[7])	
	a_1	123				0·54		2810	3600	4500
	a_2	63·5				0·74		2620	2800	
Pentacen (2, 3, 6, 7-Dibenzanthracen)	a_3	360	157	1·45[8])	278	1·23	3	4650	(5600)[9])	
	a_1	123				0·51		2990		5450
	a_2	63·5				0·71		2810		

[1]) Die 1. Oberschwingung (2. Art) ergibt sich (vgl. Anm. 2, S. 110) zu $\approx$1770 Å, beobachteter Schwerpunkt $\approx$1785 Å. [2]) Vgl. Anm. 3, S. 110, Langwelligste Einzelbande im Dampf: 2594 Å. [3]) G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Linström, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 283 bis 304. E. P. Carr und H. Stücklen, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 57 bis 70. Langwelligste Einzelbande im Dampf: 2038 Å. [4]) Die Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf die von Sundararajan (vgl. Anm. 1 und 2, S. 118) berech-

zuordnung erlaubt. Wenn auch zu erwarten ist, daß sich die Absolutwerte der Absorptionslagen, die bei dieser Berechnung in steigendem Maße zu kurzwellig liegen, bei genauerer Kenntnis des Schwächungsfaktors s sowie auch der Raumerfüllungen V in Übereinstimmung mit der Erfahrung würde berechnen lassen, so kann man doch schon jetzt die Richtigkeit der hier entwickelten Vorstellung einer klassischen Elektronenwolkenschwingung prüfen an der Richtungsabhängigkeit der Absorptionsbanden.

Was diese Zuordnung der Absorptionsbanden zu bestimmten Hauptrichtungen im Molekül betrifft, so sind diesbezügliche Untersuchungen bisher nur an einigen der hier behandelten Moleküle, und zwar an Anthracen und Naphthacen[1)2)3)] durchgeführt worden. Krishnan und Seshan finden als Absorptionsbanden des in Chrysenkristallen eingebauten Naphthacens 4850 Å (20618 cm^{-1}), 4530 Å (22075 cm^{-1}) und 4280 Å (23365 cm^{-1}), wenn der elektrische Lichtvektor in der Molekülebene, also in der a_3- und a_1-Richtung schwingt, während das sichtbare Licht, das senkrecht zur Molekülebene also in der a_2-Richtung schwingt, praktisch nicht absorbiert wird bzw. obige Banden nur sehr schwach erscheinen. Dasselbe Verhalten finden sie auch an Naphthacenkristallen. Auch im nahen Ultraviolett ergibt sich für Anthracen (wie auch für 1,2,5,6-Dibenzanthracen u. a.), daß die Absorption am stärksten ist, wenn der

---

Fortsetzung der Anmerkungen zu Tabelle 5.

neten Hauptpolarisierbarkeiten. [5]) H. G. de Laszlo, Z. physik. Chem. **118** (1925) 380ff. Langwelligste Einzelbande im Dampf: 3125 Å. [6]) Vgl. Anm. 5, S. 111, langwelligste Bande im Alkohol: 3755, im Dampf: 3710 Å. [7]) Vgl. Anm. 6, S. 111, von K. S. Krishnan und P. K. Seshan, Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 538 bis 540 wurde der Stoff, gelöst in Chrysenkristallen, gemessen. Die Banden lagen bei 4850, 4530, 4280 Å mit Schwingungsrichtung parallel der Ringebene (vgl. auch hier S. 121). In Benzol gelöst liegen die Banden bei 4750, 4450 und 4200 Å, ferner 3700 und 3500 Å. [8]) Die Dichte wurde aus dem Gang der Dichten Naphthalin — Anthracen — Naphthacen abgeschätzt. [9]) Vgl. Anm. 7, S. 111. Die langwelligsten Einzelbanden liegen in Pyridinlösung bei 5800, 5340 und 4950 Å. [10]) Th. Förster, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287 bis 306.

---

[1]) K. S. Krishnan und P. K. Seshan, Current Sci. **3** (1934) 26 bis 27. Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 538 bis 540. Acta phys. Polon. **5** (1936) 291. [2]) J. Obreimow und A. Prijotjko, Phys. Z. d. Sowjetunion **9** (1936) 48 bis 56. (Absorption des Anthracens bei 20° K in polarisiertem Licht.) [3]) Im hiesigen Institut sind ebenfalls diesbezügliche Untersuchungen im Gang.

Lichtvektor parallel der Molekülebene schwingt. Nach ihren Ergebnissen sind die Absorptionslagen praktisch unabhängig von der Schwingungsrichtung[1][2]).

Der Befund von KRISHNAN und SESHAN bestätigt jedenfalls die auf Grund der angenommenen Wolkenschwingung gehegte Erwartung, wonach die Absorption in der Richtung senkrecht zur Ringebene wesentlich kurzwelliger, und zwar im Ultraviolett liegen müßte, daher also sichtbares Licht in dieser Richtung nicht absorbiert werden kann.

Daß die drei Banden des in Chrysen eingebauten Naphthacens eine Kernschwingungsbandenfolge darstellen, die zu einer einzigen Elektronenwolkenschwingung gehören[3]), erscheint nach der erheblichen Abstandsänderung $1457 \rightarrow 1290\ \mathrm{cm}^{-1}$ unwahrscheinlich. Allenfalls könnten die Banden 4530 Å und 4850 Å der gleichen Elektronenschwingung angehören, wobei die kurzwelligere (4530 Å) durch die Überlagerung einer Kernschwingung von etwa $1460\ \mathrm{cm}^{-1}$ verursacht ist. Man sollte dann beide Banden der Längsrichtung a_3 des Naphthacenmoleküls zuordnen. Die kurzwelligste Bande 4280 Å wäre dann voraussichtlich der a_1-Richtung zuzuschreiben.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die bisherigen Versuchsergebnisse sich gut mit der oben gemachten Voraussage vertragen, daß die langwelligste Absorptionsbande eines ungesättigten,

[1]) In dieser Formulierung der Ergebnisse scheint ein Widerspruch zu unseren Erwartungen zu liegen. Dazu ist das Folgende zu bemerken: Wenn für zwei Hauptschwingungsrichtungen 1 und 2 getrennte Absorptionsbanden λ_1 und λ_2 vorhanden sind, aber entweder durch Kopplung oder ungenügende Ausrichtung bei Einstrahlung parallel der Richtung 1 (bzw. 2) auch die Schwingungsrichtung 2 (bzw. 1) zum Teil angeregt wird, so wird das Gesamtspektrum in beiden Fällen hinsichtlich der Lage das gleiche Aussehen zeigen und die beiden Banden λ_1 und λ_2 werden nur jeweils in ihrer Stärke unterschiedlich sein. In diesem Sinne möchten wir auch die obigen Ergebnisse beurteilen. Zu einer klareren Deutung der Ergebnisse von KRISHNAN und SESHAN müßten natürlich auch die Richtungsspektren im nahen und fernen Ultraviolett herangezogen werden.

[2]) Nach den bisherigen Ergebnissen im hiesigen Institut zeigt sich bei reinen Naphthacenkristallen in verschiedenen Richtungen eine deutliche Verschiebung der Absorptionslage bei kaum veränderter Absorptionsstärke. Ähnliche Ergebnisse liegen bei Farbstoffen vor, wo verschiedene Absorptionsbanden verschiedenen Hauptrichtungen im Molekül zugehören. Vgl. G. SCHEIBE und L. KANDLER, Naturwiss. **26** (1938) 412 bis 413. G. SCHEIBE, Z. angew. Chem. **52** (1939) 631 bis 637.

[3]) Vgl. hierzu S. 119.

eben gebauten Moleküls einer Elektronenschwingung parallel zur Molekülebene, sowie daß der Schwingung senkrecht zur Ringebene voraussichtlich eine kurzwelligere (im Ultraviolett) gelegene Absorption entsprechen sollte.

Daß in der Richtung senkrecht zur Molekülebene dieselben Banden wie in der Molekülebene ganz schwach kommen[1]), wird vermutlich daran liegen, daß die Ausrichtung keine vollständige ist, d. h. ein Teil der Moleküle mit ihrer Ebene bzw. mit einer Komponente in dieser Richtung liegen, oder aber, daß eine grundsätzliche Mitnahme, d. h. Kopplung der Elektronenschwingung parallel der Ebene mit der Schwingung senkrecht zur Ebene, wenn auch nur schwach, vorhanden ist[2]).

Ein derartiger Fall scheint unter anderem[3]) auch bei dem Farbstoff *NN'*-Diäthyl-pseudoisocyanin-*Cl* im ausgerichteten, polymerisierten Zustand vorzuliegen[4]). Strahlt man nämlich blaues Licht senkrecht zur Längserstreckung der Riesenmoleküle polarisiert ein, so wird es absorbiert. Die Riesenmoleküle fluoreszieren dabei aber gelb, und zwar in der Richtung ihrer Längserstreckung.

Die Anwendung unserer Vorstellungen ganz allgemein auf Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen führt dazu, daß man in den meisten Fällen aus ihrem Aufbau (soweit ihre Konstitution bekannt ist) im Vergleich zu einem anderen ungesättigten Molekül den unmittelbaren Schluß auf die qualitative Lage der Absorption ziehen kann, ob der betreffende Stoff kurzwelliger oder langwelliger absorbiert, oder ob er etwa die gleiche Absorptionslage zeigen wird. So kann man z. B. sagen, daß alle substituierten Benzole langwelliger absorbieren werden als das Benzol selbst. Besitzt der Substituent noch Doppelbindungen oder unbeschäftigte Elektronen, die in die Konjugation einbezogen werden können (z. B. Nitrobenzol, Anilin, Phenol usw.), so wird man eine wesentlichere Rotverschiebung der Absorption erwarten, andernfalls (z. B. Toluol, Diphenyl, Benzoesäure usw.) nur eine verhältnismäßig geringe, da sich die Raum-

---

[1]) Hierbei ist Voraussetzung, daß das eingestrahlte Lichtbündel streng parallel ist. [2]) Eine solche Kopplung kann man sich vielleicht ähnlich vorstellen, wie sie bei der Miterregung der Querschwingung eines Körpers bei Anregung einer Längsschwingung vorliegt. [3]) Vgl. auch A. Jablonski, Z. Physik **96** (1935) 238. Acta phys. Polon. **3** (1934) 421. [4]) Vgl. G. Scheibe, A. Schöntag und F. Katheder, Naturwiss. **27** (1939) 499 bis 501.

erfüllung V praktisch nicht, dagegen wohl die Polarisierbarkeit bzw. der Schwächungsfaktor s ändert.

Als besonders eindrucksvolle Beispiele dieser beiden Fälle seien die Absorptionen des Anilins und Aniliniumions (nach Messungen von Kortüm[1])) und die der Benzoesäure und des Benzoations (nach eigenen unveröffentlichten Messungen) erwähnt. Insbesondere muß man bei Unterbrechung der Konjugation eine mehr oder weniger starke Blauverschiebung der Absorption erwarten. Unterbricht man in der Mitte des Moleküls bzw. der Konjugation, d. h. halbiert man etwa die p-Elektronenraumerfüllung, so muß die Absorptionslage λ um etwa den Faktor $1/\sqrt{2}$ kurzwellig verschoben liegen. Z. B. muß die Entfärbung des NN'-Diäthyl-pseudoisocyanin-Cl mit Säure zur Absorption des Chinoliniums führen, da hier die H^+-Anlagerung so erfolgt, daß die Konjugation an der Methinbrücke (Molekülmitte) zerstört wird, das entfärbte Farbstoffmolekül also praktisch aus zwei Chinoliniumhälften besteht. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

Diese hier nur kurz gestreifte Erweiterung der Anwendung auf andere Stoffklassen ungesättigter Moleküle, insbesondere die Farbstoffe, soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher behandelt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß vorliegend entwickelte Vorstellung zwar noch nicht auf das genaueste die Absorptionslagen ungesättigter ringförmiger Verbindungen liefert, aber doch außer dem qualitativ richtigen Gang sowie der Richtungsabhängigkeit der Absorption einen anschaulichen Weg eröffnet zum Verständnis des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution dieser Verbindungen.

Daraus ergibt sich eine Bestätigung des eingangs S. 95 vorausgesetzten klassischen Verhaltens dieser Systeme. Sie besitzen verhältnismäßig locker gebundene p-Elektronen mit verhältnismäßig weitreichenden „Bahnen", die zu großer diamagnetischer Suszeptibilität Anlaß geben und sie sind so offenbar eine Vorstufe zu den Metallen mit ihren freien Leitungselektronen, was mit den metallischen Eigenschaften ihres Grenzvertreters, des Graphits, in gutem Einklang steht. Aber auch ähnlich gebaute Farbstoffsysteme mit mehreren kondensierten aromatischen Ringen, wie z. B. das oben bereits erwähnte Pseudoisocyaninchlorid mit seiner fast wie metallische

[1]) G. Kortüm, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39 bis 66.

Spiegelung aussehenden Resonanzfluorescenz im polymerisierten Zustand[1]) deuten darauf hin, daß diese Körperklasse eine Zwischenstellung zwischen Leitern und Nichtleitern einnimmt, wobei sie aber nicht etwa als Halbleiter aufgefaßt werden sollen.

Im besonderen Fall aromatischer konjugierter Systeme wird das Gesamtsystem des fertigen Moleküls von der Quantenmechanik angesehen als zustandegekommen durch eine Überlagerung so vieler Zustände als chemisch angebbare Strukturen vorhanden sind, die quantenmechanisch miteinander gekoppelt sind. Die durch diese Kopplung, die auch als Mesomerie bezeichnet wird, entstehenden neuen Zustände sind mögliche energetische Zustände des Moleküls. Molekülgruppen mit mesomerem Charakter sollen eine Rotverschiebung der Absorption zur Folge haben[2]).

Wie schon S. 96 bemerkt, sind von Sklar sowie Förster die Energiezustände einiger einfacher aromatischer Ringverbindungen mit einem quantenmechanischen Näherungsverfahren berechnet worden. Der Unterschied der beiden tiefsten Energiestufen liefert die langwelligste Absorptionsbande, deren Übereinstimmung mit den beobachteten Werten sehr gut ist, wie Tabelle 5 letzte Spalte zeigt. Allerdings wird über die Zuordnung zu einer Richtung im Molekül nichts ausgesagt.

Soweit der Begriff der Mesomerie nur den quantenmechanischen Überlagerungszustand als einen eindeutigen stationären Zustand zum Ausdruck bringt, und nicht, wie es zuweilen geschieht, einen Ausdruck für eine Valenztautomerie, d. h. zeitlich veränderliche Ladungsdichte (Oszillation von Elektronen) bereits im Grundzustand darstellt, deckt er sich unseres Erachtens mit dem hier benutzten Bild einer p-Elektronenwolke, die dem Gesamtmolekül, soweit die durch-

[1]) G. Scheibe und L. Kandler. Naturwiss. **26** (1938) 412 bis 413.

[2]) Daß diese Auffassung in ihren Schlußfolgerungen nicht immer zu richtigen Ergebnissen führt, zeigt Kortüm (loc. cit.) am Beispiel der Nitrogruppe: Wenn der mesomere Charakter der Nitrogruppe eine Rotverschiebung der Absorption nach sich ziehen soll, so müßte das Tetranitromethan eine verhältnismäßig langwellige Absorption zeigen, was nicht der Fall ist. Sie liegt in Wirklichkeit (nach Messungen von Kortüm) unterhalb 2300 Å. Dieser Sachverhalt ergibt sich aus unserer Vorstellung als eine selbstverständliche Folgerung, da die NO_2-Gruppen in keinerlei Konjugation zueinander stehen und daher jede NO_2-Gruppe für sich selbständig ist. Die Raumerfüllung der absorbierenden Elektronen der Nitrogruppe ist aber verhältnismäßig klein und die Absorption muß daher entsprechend weit im ultravioletten Spektralbereich liegen.

laufende Konjugation reicht, zugehört. Mesomere Beteiligung bestimmter Gruppen bedeutet in unserem Bilde eine entsprechende Erweiterung der p-Elektronenraumerfüllung.

Für das Verständnis der Lichtabsorption ist, wie man sieht, der Begriff der Mesomerie mit hinschreibbaren Grenzstrukturen entbehrlich.

Für anregende Erörterungen möchte ich auch an dieser Stelle den Herren Professor Dr. G. Scheibe, Professor Dr. C. A. Knorr und Dr. A. Schöntag meinen besten Dank aussprechen.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule München.
Im Brachet 1940.

Über den Einfluß des Lichtes auf Celluloselösungen.

Von

Erwin Steurer.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 40.)

Durch Untersuchung der Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Lösungen von Methylcellulose in Dioxan werden im Zusammenhang mit der Bestimmung der optischen Absorption sowie des Endgruppengehaltes und anderer Eigenschaften Aussagen über die Art und den Ort der durch das Licht in der Cellulose gespaltenen Bindungen gewonnen.

1. Zur Charakterisierung der durch Licht beeinflußten Bindungskräfte.

Zur Untersuchung des Lösungszustandes hochpolymerer Naturstoffe kommt der photochemischen Einwirkung besondere Bedeutung zu, da infolge der ausgezeichneten Dosierbarkeit der optischen Energie (Intensität und Frequenz) eine Auswahl in der Beeinflussung der verschiedenen Bindungsarten (neben verschiedenartigen intramolekularen auch zwischenmolekulare Bindungen) in einem Maße gegeben erscheint, wie sie bei der sonst üblichen Anwendung von chemischen und thermischen Reaktionen nicht möglich ist.

Das die hochmolekularen Stoffe kennzeichnende Verhalten in der flüssigen Phase ist die Bildung kolloider Lösungen, die sich je nach der Vorbehandlung dieser Stoffe hinsichtlich des viscosimetrischen oder osmometrischen Verhaltens in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden. Durch mechanische, thermische oder chemische Einwirkung (Mahlung, Erhitzung in organischen Lösungsmitteln, Säurewirkung) kann man eine Senkung der Viscosität und des osmometrisch bestimmbaren Teilchengewichtes erreichen. Bei keiner von diesen Abbauarten aber ist eine Einsicht in den Elementarmechanismus der Abbauwirkung möglich, die eindeutige Folgerungen auf das Vorhandensein bestimmter, die Kolloideigenschaften bedingenden Bindungskräfte zuläßt. Demgegenüber erscheint der Lichtabbau für weitere Aufschlüsse geeignet, da das Licht im Gegensatz zu den

anderen Abbauarten einen Einblick in das Teilchen ohne Mitwirkung eines zweiten Reaktionspartners gestattet und infolge der scharf definierbaren Energieverhältnisse übersichtliche Bestimmungsparameter eingeführt werden können.

Der bisher als gesichert zu betrachtende Bestand unserer Kenntnisse über photochemische Reaktionen an organischen Substanzen begründet sich in erster Linie auf die chemische Untersuchung der aus den primär entstandenen Spaltungsstücken hervorgegangenen sekundären Stabilisierungsprodukte, aus denen bei bekannter Konstitution der bestrahlten Substanz oft ohne weiteres Rückschlüsse auf die Art der angeregten und aufgespaltenen Bindungen gegeben sind. Dabei hat sich immer wieder bestätigt, daß die Sekundärreaktion in mehreren Richtungen stattfindet, und daß die Anregung und Spaltung nur einer einzigen Bindungsart auch bei Bestrahlung mit sehr kleinen Frequenzbereichen nur in seltenen Fällen gelingt[1]). Ist die Konstitution einer bestrahlten Substanz wie im vorliegenden Fall der organischen Hochpolymeren noch nicht hinreichend gesichert und infolgedessen eine eindeutige Einordnung der sekundären Stabilisierungsprodukte in das Konstitutionsbild der bestrahlten Substanz noch nicht möglich, so stellt sich bei der Untersuchung der Lichtreaktion in erster Linie die Aufgabe Bindungsart und Reaktionsort der angeregten bzw. aufgespaltenen Bindungen, die für den Abbau der Teilchen in den Lösungen maßgebend sind, möglichst exakt zu bestimmen.

Im folgenden wird über Bestrahlungsversuche an dem System Methylcellulose—Dioxan berichtet, das unter anderem deshalb gewählt wurde, weil Methylgruppen im UV selbst nur in untergeordnetem Maße absorbieren und Dioxan in dem verwendeten Frequenzbereich genügend durchlässig ist. Bei Einstrahlung von UV zeigen die Lösungen einen starken Viscositätsabfall, der sich auf Grund eingehender Versuche als irreversibel erweist. Wir haben die Abhängigkeit des Viscositätsabfalls von der eingestrahlten Wellenlänge in einem Frequenzbereich von 2200 bis 3600 Å untersucht. Durch den Vergleich des erhaltenen Wirkungsspektrums mit den Absorptionsspektren der unbestrahlten Methylcellulose, den Bestrahlungsprodukten so-

[1]) Vgl. z. B. die von W. Kuhn und H. Martin [Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 93] durchgeführte Trennung der *Cl*-Isotopen durch Bestrahlung von Phosgen mit der Aluminiumlinie $\lambda = 2816{\cdot}179$ Å.

wie den Absorptionsspektren von Methyläthern niedermolekularer Zucker bekannter Konstitution (Pentamethylglukose, Oktamethylcellobiose und Hendekamethylcellotriose) wird wahrscheinlich, daß die Bindungen in den Teilchen, deren Sprengung dem Viscositätsabfall zugrunde liegt, Sauerstoffbrücken sind, wobei der Charakter dieser Bindungen als Hauptvalenzen auf Grund der festgestellten Irreversibilität des Vorganges sowie durch den aus der langwelligen Grenze der optischen Wirksamkeit errechneten Mindestbetrag an Spaltungsenergie von 88 kcal/Mol durchaus gegeben erscheint. Weiterhin läßt sich wahrscheinlich machen, daß die gesprengten Sauerstoffbrücken sowohl glukosidische Bindungen innerhalb der Ketten als auch Vernetzungsbrücken zwischen den Ketten der Cellulose darstellen.

Zur Verallgemeinerung der sich aus dem Lichtabbau ergebenden Folgerungen wurden die Bestrahlungsprodukte auch noch in ihren anderen Eigenschaften wie osmotischem Druck (Teilchengröße), Fließverhalten (Polydispersität), Kristallbau und Drehwert gekennzeichnet und mit denen der bekannten Abbauarten verglichen. Schließlich wurde auch die Zeitabhängigkeit des Lichtabbaues eingehender untersucht und im besonderen mit der bei hydrolytischen Vorgängen verglichen.

2. Durchführung der Bestrahlungsversuche.

a) Ausgangsstoffe.

Um sekundäre, die Lichtwirkung verändernde Störungsfaktoren möglichst auszuschalten, mußte bei den Bestrahlungen Wasser und vor allen Dingen Sauerstoff soweit wie möglich ausgeschlossen werden. Das verwendete Dioxan war nach der Vorschrift von Hess und Frahm[1]) gereinigt und getrocknet worden.

Die verwendete Methylcellulose wurde aus technischem Baumwollkardenband durch schonende Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge (60°) nach K. Hess und Mitarbeitern[2]) unter möglichstem Ausschluß von Luft hergestellt. Diese Präparate sind in Dioxan auch in der Wärme zunächst nur schwer in Lösung zu bringen. Die Präparate werden aber von warmem Dioxan leicht aufgenommen und bleiben darin auch beim Abkühlen auf Raum-

[1]) Hess und Frahm, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2627. [2]) F. Neumann und K. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 724. E. Leckzyck, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 838.

temperatur klar gelöst, wenn man sie einmal aus Chloroform z. B. mit Benzin (Sdp. 120°) umfällt (die klare etwa 1%ige Chloroformlösung mit Benzin im Verhältnis 1:1 versetzen und das Chloroform abdestillieren). Die Umfällung bewirkt keine Fraktionierung (keine Änderung der Viscosität (Chloroform), praktisch keine Verluste), sondern offenbar nur eine für die Auflösung in Dioxan günstigere Verteilung. Der Methoxylgehalt der Präparate lag zwischen 40 und 42%; $[\alpha]_D = -18{\cdot}2$ (Benzol) in Übereinstimmung mit den Angaben[1]) für gute Präparate von Methylcellulose.

Die verwendeten reinen Methylzucker Oktamethylcellobiose[2]), Hendekamethylcellotriose[3]) sind bis zur konstanten optischen Absorption aus Äther-Petroläther umkristallisiert worden. Pentamethylglukose wurde durch wiederholte Destillation über Natrium gereinigt.

Die Dioxanlösungen sowie auch das Lösungsmittel wurden vor der Bestrahlung jeweils 24 Stunden durch Stickstoff entlüftet, der in der Apparatur von H. Kautsky[4]) mit Pyrogallol bis zur positiven Nachleuchtreaktion von Trypaflavin-Silikagel[5]) vom Sauerstoff bis zu einem Partialdruck $< 5 \cdot 10^{-4}$ ($< 6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$%) mm *Hg* befreit war. Der nach 24stündigem Durchleiten durch die Lösung auf Sauerstoff untersuchte Stickstoff zeigte nach dem Ausfrieren von Spuren an mitgerissenem Lösungsmittel einen O_2-Partialdruck von höchstens $1 \cdot 10^{-3}$ mm ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$%) (geschätzt durch die Zeitdauer der Nachleuchtreaktion). Auch durch Kupferkontakt von Sauerstoff befreiter Wasserstoff ist von uns zur Entlüftung verwendet worden.

b) Bestrahlungsgeräte.

Für die Messung der Frequenzabhängigkeit wurden etwa 40 cm³ Flüssigkeit fassende, mit Zu- und Ableitungsrohr (Entlüftung) ver-

---

[1]) K. Hess und H. Pichlmayr, Liebigs Ann. Chem. **450** (1926) 29. [2]) Hergestellt aus den Acetolysenprodukten der Cellulose durch Methylierung und Sublimation nach K. Hess und H. A. Schulze, bisher unveröffentlicht. [3]) Hergestellt nach einer bisher unveröffentlichten Vorschrift von Herrn Dr. H. A. Schulze im hiesigen Institut; vgl. dazu K. Hess und K. Dziengel, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1594. [4]) H. Kautsky und H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926) 342; die von H. Kautsky zur Sauerstoffabsorption vorgeschlagene Hyposulfitlösung erwies sich für unsere Zwecke infolge nicht zu vermeidender geringer Verunreinigungen als nicht brauchbar; vgl. dazu auch F. Hein und H. Schramm. Z. physik. Chem. (A) **151** (1930) 247. [5]) H. Kautsky und H. Hirsch, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 126.

sehene, reagensglasförmige Küvetten aus Quarz mit planer Einstrahlungsfläche verwendet und als Filter die von Schott und Gen., Jena hergestellten für UV verschieden durchlässigen Glasarten UG 1, GG 2, WG 2 bis WG 8. Für die präparative Darstellung der Bestrahlungsprodukte diente ein von der Quarzlampengesellschaft Hanau hergestelltes, technisches, hohlzylindrisches Bestrahlungsgerät aus Quarz von etwa 200 cm^3 Inhalt mit axial angeordneter Lichtquelle, das mit innerem Kühlmantel versehen ist (Modell UVM 2B).

Als Lichtquellen wurden in allen Fällen Quarz-Quecksilberlampen benutzt[1]), und zwar bei den kleinen Küvetten ein Gleichstrom-Kippbrenner für 220 Volt und 3·5 A und bei dem Gerät UVM 2 B ein lichtstarker Wechselstrombrenner für 220 Volt und 5·0 A (Modell S 700), wobei infolge der starken Wärmeentwicklung durch kaltes, fließendes Wasser gekühlt werden mußte. Die Temperatur der Lösung war während der Bestrahlung 35° C.

c) Die Messung der Viscosität

erfolgte in üblicher Weise bei konstantem Druck im Kapillarviscosimeter nach Wo. Ostwald, bei veränderlichen Drucken in den Glas- und Hochdruckviscosimetern nach Rabinowitsch-Philippoff[2]) sowie in dem Viscosimeter nach Tsuda. Die Viscosität wird in Form der Viscositätskonstanten $[\eta]$ nach Hess und Philippoff[3]) angegeben. $[\eta]$ ist eine dem Teilchengewicht proportionale Größe, die sich aus dem empirischen Gesetz $[\eta] = 8/c\,(\sqrt[8]{\eta_{rel.}} - 1)$ errechnet, das bei den verschiedensten Cellulosederivaten den Konzentrationsverlauf der Viscosität recht gut wiedergibt (Fehlerbreite $\sim 1\,\%$), der bekanntlich nur im „Sol"-Gebiet annähernd linear mit der Konzentration geht und im „Gel"-Gebiet stark ansteigt. Der Vorteil dieser Größe liegt vor allen Dingen darin, daß sie die Charakterisierung eines Präparates auch aus Messungen außerhalb des Solgebietes gestattet. Die verwendete Methylcellulose zeigte in Dioxan entsprechend der schonenden Methylierung die hohe Konstante $[\eta] = 8$ bis 9, woraus sich nach H. Staudinger ein Polymerisationsgrad von $P_{[\eta]} = \sim 700$ errechnet.

[1]) Um die Wirkung des UV auch an dem kurzwelligen Ende zu untersuchen, waren Funkenstrecken mit *Ni*-, *Cu*- und *Cd*-Elektroden herangezogen worden. Die Intensität dieser Lichtquellen erwies sich aber durchweg als zu gering, um noch Schlüsse auf eine Frequenzabhängigkeit zuzulassen. [2]) W. Philippoff, Kolloid.-Z. **75** (1936) 155. [3]) K. Hess und W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1939) 639.

d) Methylcellulose—Dioxan.

Der Verlauf des Viscositätsabfalles und die Irreversibilität der Viscositätsbeeinflussung. In Abb. 1 ist der Verlauf des Viscositätsabfalles einer 0·6405%igen Auflösung von Methylcellulose bei Bestrahlung mit dem sehr intensiven Lichte der *Hg*-Lampe Modell S 700 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Autoren an anderen Systemen[1]) ergibt sich auch bei Methylcellulose-Dioxan eine mit zunehmender Bestrahlungsdauer abfallende Viscosität der Lösung, wobei die Viscosität nach

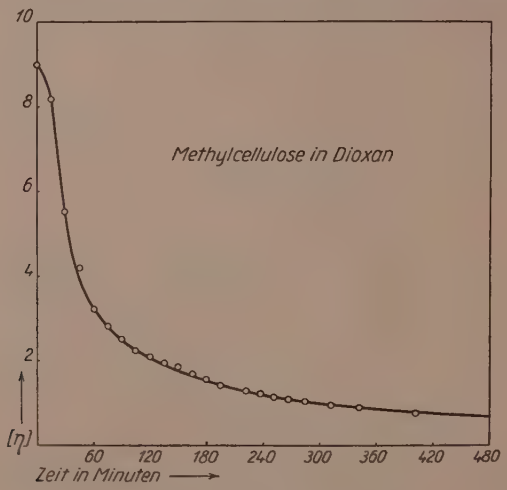


Abb. 1. Lichtabbau von Methylcellulose in Dioxan ($c = 0{\cdot}6405\%$).

einem zunächst sehr steilen Abfall allmählich einem scheinbaren Endwert zustrebt, der größenordnungsmäßig der Viscosität der Grenzdextrine von K. Hess und Mitarbeitern[2]) entspricht; $[\eta] = 0{\cdot}36$ bei extrem lange bestrahlten Produkten entsprechend $P = 28\ C_6$[3]).

Der Viscositätsabfall erwies sich als irreversibel. So konnte die Bestrahlung der Lösungen bei beliebigen Viscositätswerten unterbrochen und nach längerer Verweilzeit fortgesetzt werden, ohne das

[1]) W. H. Gibson, J. chem. Soc. London **117** (1920) 479. L. Clement, C. Reviere und A. Beck, Chim. et Ind. **27** (1932) 702. [2]) K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess, Liebigs Ann. Chem. **491** (1931) 52. Vgl. W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 248. [3]) Viscositätsbestimmung in Dioxan $Km = 13 \cdot 10^{-4}$.

dadurch im Viscositätsabfall eine Unstetigkeit aufgetreten wäre. Ebensowenig zeigte sich nach den in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnissen bei längerem Stehen der bestrahlten Lösungen oder nach Ausfällung der Bestrahlungsprodukte und Wiederlösen ein Einfluß auf die Viscosität in dem entsprechenden Bestrahlungstadium.

Tabelle 1. Viscosität $[\eta]$ von bestrahlter Methylcellulose vor und nach der Fällung der bestrahlten Lösung.

Methylcellulose $[\eta]$	Bestrahlte Lösung		Nach 40tägigem Stehen der Lösung (20°)
	Vor Ausfällung[1])	Nach Ausfällung	
7·91	1·95	2·01	1·99
9·07	1·67	1·59	1·57

Es sei bemerkt, daß eine Änderung des OCH_3-Gehaltes der Methylcellulose nach der Bestrahlung bis zu einem $[\eta]$-Wert von 0·8 nicht festzustellen ist.

Die Kinetik des Lichtabbaues. A. af Ekenstam[2]) hat festgestellt, daß der hydrolytische Abbau von Cellulose in Phosphorsäure befriedigend durch die Gleichung

$$K = 1/t \cdot \ln (1-m/M)/(1-m/M_t)$$

wiedergegeben werden kann, wobei M das mittlere Molekulargewicht der Cellulose zu Beginn, M_t das mittlere Molekulargewicht nach der Zeit t und m das Molekulargewicht am Ende des Abbaues darstellt. Das Molekulargewicht ist aus viscosimetrischen Bestimmungen ermittelt worden. Die Gleichung ist mit der ersten der von K. Freudenberg und W. Kuhn[3]) entwickelten und benutzten kinetischen Gleichungen für die Hydrolyse der Cellulose in Schwefelsäure identisch.

Wir haben die angegebene Gleichung für die Untersuchung der Kinetik des Lichtabbaues herangezogen, wobei statt der von Ekenstam verwendeten Molekulargewichte lediglich die entsprechenden Viscositätskonstanten $[\eta]$ eingesetzt wurden. Dies empfiehlt sich

[1]) 15 Minuten nach Unterbrechung der Bestrahlung. [2]) Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren, Lund 1936. [3]) K. Freudenberg, W. Kuhn und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1510. F. Klages, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1935) 302. K. Freudenberg und W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 484. F. Klages, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 357. W. Kuhn, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 368. K. Freudenberg und G. Blomqvist, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2070.

deshalb, weil die $[\eta]$-Werte unmittelbar beobachtete Größen darstellen, während das Molekulargewicht daraus erst über einen Proportionalitätsfaktor errechnet werden muß, dessen Zahlenwert mit gewissen Unsicherheiten belastet ist. Gemäß Tabelle 2 Präparat I, II und III errechnet sich für einen Viscositätsbereich von $[\eta] = 0{\cdot}5$ bis $3{\cdot}0$ eine befriedigende Konstanz für K. Oberhalb $[\eta] = 3$ steigt der Wert für K an. Diese Beschränkung der Konstanz sowie das Anwachsen der Reaktionskonstanten entsprechen den von EKENSTAM an anderen Cellulosederivaten in den verschiedenen Viscositätsbereichen gemachten Erfahrungen. Bei Cellulosepräparat IV in Tabelle 2 errechnen sich im gesamten Meßbereich keine konstanten Werte für K, was möglicherweise durch eine verschiedenartige Verteilung der Lichtintensitäten im *Hg*-Spektrum der verschiedenen verwendeten Lampen bedingt ist[1]).

Tabelle 2. Viscositätsänderung von Methycellulose—Dioxan bei Bestrahlung im UV in Abhängigkeit von der Zeit.

Methylcellulose Präparat I (UV-Lampe S 700)					
t Minuten	$[\eta]$	t Minuten	$[\eta]$	t Minuten	$[\eta]$
	9·00	15	1·930	18	1·152
15	5·82	15	1·799	18	1·093
15	4·21	15	1·660	18	1·043
15	3·22	15	1·540	30	0·953
15	2·840	15	1·440	30	0·890
15	2·520	17	1·352	60	0·775
17	2·250	18	1·274	630	0·357
12	2·100	18	1·220		

$K \cdot 10^5$ abfallend von 11·2 bis 7·2 zwischen $[\eta] = 9{\cdot}00$ und $[\eta] = 3{\cdot}22$; $K \cdot 10^5 = 7{\cdot}2 \pm 1{\cdot}1$ zwischen $[\eta] = 2{\cdot}840$ bis $[\eta] = 0{\cdot}357$

Methylcellulosepräparat II (UV-Lampe S 700)			
t Minuten	$[\eta]$	t Minuten	$[\eta]$
	7·40	120	1·64
22	5·45	160	1·35
20	4·40	175	1·15
20	3·75	200	0·95
81	2·50	200	0·82
120	1·95		

$K \cdot 10^5 = 5{\cdot}5$ bis Konstanz bei $2{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1$

[1]) Dieser Einfluß wird noch näher untersucht.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Cellulosepräparat III und IV. Kleiner Gleichstrombrenner (Kipp-Brenner)			
t Stunden	$[\eta]$	t Stunden	$[\eta]$
	3·75		7·99
2·5	2·13	12	3·35
5·0	1·13	24	1·77
8·0	0·65	54	0·947
10·0	0·43	100	0·560
		50	0·483
$K \cdot 10^3 = 2{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$ Konstanz		$K \cdot 10^4 = 3{\cdot}5 - 1{\cdot}5$ ohne Konstanz	

Das Wirkungsspektrum. Tageslicht ist bei Abwesenheit von Luftsauerstoff[1]) auf Methylcellulose—Dioxan-Lösungen ohne Wirkung. Dies steht in Übereinstimmung mit zahlreichen Beobachtungen an anderen Celluloselösungen. Für die Wirkung des Quecksilberlichtes kann also nur der ultraviolette Bereich in Frage kommen. In Abb. 2 sind die zur Feststellung des wirksamen Frequenzbereiches verwendeten Filter auf der Abszisse nach steigender UV-Durchlässigkeit angeordnet, auf der Ordinate die nach gleichen Belichtungszeiten beobachteten Viscositäten. Bei den beiden untersuchten Lösungen (vgl. Kurve 1 und 2) setzt die Lichtwirkung bei Filter WG 4 ein und verstärkt sich bei den Filtern UG 1 und WG 2 bis WG 8

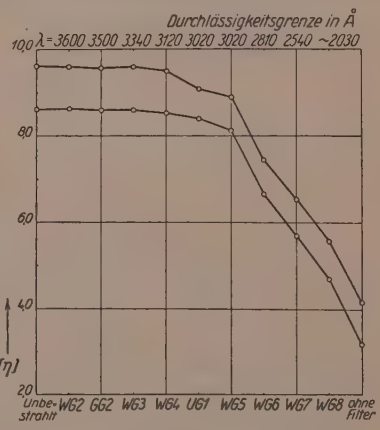


Abb. 2. Beeinflussung der Viscosität $[\eta]$ von Methylcellulose in Dioxan bei Bestrahlung mit gefiltertem *Hg*-Licht; Glasfilter WG 2, GG 2 usw. von Schott und Gen., Jena.

[1]) Luft enthaltende Lösungen (0·566% nach 4 Wochen 20°) zeigen einen Abfall der Viscosität z. B. $[\eta] = 8{\cdot}72$ auf $[\eta] = 8{\cdot}55$, der wie der ebenso verlaufene Dunkelversuch zeigt, nicht durch die Belichtung, sondern durch den Luftsauerstoff verursacht ist. Die Abnahme der Viscosität von Celluloselösungen bei längerem Stehenlassen (vgl. dazu S. Rogowin und S. Glasman, Chem. J. Ser. A. J. allgem. Chem. (russ.) 8 (1938) 498) kann nicht ohne weiteres als Dispergierungseffekt ohne chemische Änderung gedeutet werden.

entsprechend ihrer größeren UV-Durchlässigkeit. Mit Hilfe der für die Filter angegebenen Durchlässigkeiten für die Frequenzen der *Hg*-Linien und den bekannten Intensitäten dieser Linien wurde daraufhin das Wirkungsspektrum bis zur kurzwelligen Grenze des UV (~2200 Å) in folgender Weise festzulegen versucht.

Da die Filter WG 2 und WG 3 mit einer UV-Durchlässigkeit bis 3600 bzw. 3300 Å keinerlei wirksames Licht durchlassen, kann die bei dem Filter WG 4 mit einer UV-Durchlässigkeit bis 3100 Å beginnende Viscositätserniedrigung der Lösungen ausschließlich den *Hg*-Linien bei 3130 Å als den intensivsten Linien dieses Bereiches zugeordnet werden (Abb. 2)[1]). Unter Zugrundelegen der für die Linien bei 3130 Å experimentell gefundenen Viscositätserniedrigung von $\Delta[\eta] = 0{\cdot}17$ wurden

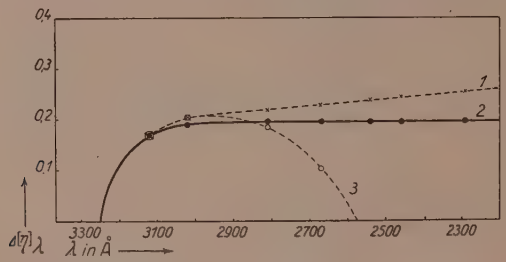


Abb. 3. Viscositätserniedrigung ($\Delta[\eta]_\lambda$) in Abhängigkeit von λ.

hypothetische Frequenzempfindlichkeitskurven für die drei Fälle aufgestellt, daß die Wirkung bei den *Hg*-Linien unterhalb 3130 Å bei gleicher Intensität mit abnehmender Wellenlänge ansteigt (Fall I, Kurve 1 in Abb. 3), ferner konstant bleibt (Fall II, Kurve 2) und schließlich abfällt (Fall III, Kurve 3). Die hypothetischen Kurven wurden mit den Werten verglichen, die sich aus den experimentell ermittelten Werten für $\Delta[\eta]$ bei den verschiedenen *Hg*-Linien unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse ergeben.

Von den *Hg*-Linien wurden die Liniengruppen um $\lambda = 3130$, 3000, 2810, 2650, 2540, 2460 und 2290 Å als die intensivsten des fraglichen Frequenzbereiches gewählt. Zur Umrechnung der $\Delta[\eta]$-Werte auf gleiche Intensitäten (vgl. J in Tabelle 3) wurden die An-

[1]) Die in Abb. 2 an der oberen Abszissenlinie angegebenen Zahlen bedeuten die unterste noch durchgelassene Wellenlänge des jeweiligen Filters; kürzere Wellen werden also durch das zugehörige Filter völlig absorbiert.

gaben von F. Weigert[1]) zugrunde gelegt. Infolge der Abhängigkeit der Intensität der *Hg*-Linien von der Belastung der Lampe stellt diese Umrechnung nur eine erste Näherung dar.

Die sich im Falle I, II und III für die verwendeten Filter unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse errechneten Werte für die Viscositätserniedrigungen $\Delta[\eta]_{ber.}$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Tabelle 4 diese Werte mit den beobachteten verglichen, wobei für das Filter WG 8 und für ungefiltertes Licht die experimentellen Werte $\Delta[\eta]$ auf einen linearen Abfall der Viscosität bezogen sind. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, stimmt die experimentell ermittelte Gesamterniedrigung der Viscosität $\Delta[\eta]_{ber.}$ für die Filter UG 1, WG 4—WG 8 sowie für ungefiltertes Licht nur mit den Werten im Falle II befriedigend überein, d. h. für die Annahme, daß die Wirkung bei den *Hg*-Linien unterhalb 3130 Å bei annähernd gleicher Intensität konstant bleibt. Zwischen 3340 Å, einer intensiven *Hg*-Linie, die keinerlei Wirksamkeit am System Methylcellulose—Dioxan aufweist (vgl. Abb. 2, Filter WG 3) und 3130 Å, der ersten

Tabelle 3. Berechnung der Anteile der Quecksilberlinien (*Hg*) an der Viscositätserniedrigung $\Delta[\eta]_\lambda$ bei der Bestrahlung im System Methylcellulose—Dioxan.

Hg	$\Delta[\eta]_\lambda$ Kurve I	$\Delta[\eta]_\lambda$ Kurve II	$\Delta[\eta]_\lambda$ Kurve III	*J*
3130	0·170	0·170	0·170	1
3000	0·205	0·190	0·205	0·85
2810	0·220	0·195	0·185	0·50
2650	0·230	0·195	0·105	0·35
2540	0·240	0·195	—	0·89
2460	0·245	0·195	—	0·46
2290	0·255	0·195	—	0·62
[2030]	0·265	0·195	—	0·16
	$\Delta[\eta]_{\lambda J}$ Kurve I	$\Delta[\eta]_{\lambda J}$ Kurve II	$\Delta[\eta]_{\lambda J}$ Kurve III	
3130	0·170	0·170	0·170	
3000	0·174	0·162	0·174	
2810	0·110	0·095	0·093	
2650	0·081	0·067	0·037	
2540	0·214	0·169	—	
2460	0·113	0·088	—	
2290	0·158	0·118	—	
[2030]	0·042	0·032	—	

[1]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927, S. 550. Vgl. auch S. Oguri, J. Soc. chem. Ind. Japan **38** (1935) 392; **39** (1936) 35.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	WG 4	WG 1	WG 5	WG 6	WG 7	WG 8	Ohne Filter
I. $\Delta(\eta)_{ber.}$	(0·170)	0·340	0·715	1·19	1·400	1·50	1·70
		0 062	0·084	0·855	1·25	1·53	1·74
		0·402	**0·799**	0·055	0·36	0·98	1·10
				2·100	0·081	0·64	0·81
					0·126	1·52	2·14
					3·221	0·68	1·13
						0·79	1·58
						7·64	**10·20**
II. $\Delta[\eta]_{ber.}$	(0·170)	0·340	0·715	1·19	1·40	1·50	1·70
		0·058	0·078	0·795	1·17	1·43	1·62
		0·398	**0·793**	0·050	0·312	0·836	0·95
				2·035	0·067	0·529	0·67
					0·100	1·200	1·69
					3·049	0·528	0·88
						0·590	1·18
						6·613	**8·69**
III. $\Delta[\eta]_{ber.}$	(0·170)	0·340	0·715	1·19	1·40	1·50	1·70
		0·062	0·084	0·855	1·25	1·53	1·74
		0·402	**0·799**	0·049	0·308	0·818	0·93
				2·094	0·027	0·292	0·37
					2·985	**4·140**	**4·74**

Tabelle 4. Vergleich der beobachteten und berechneten Beträge für die Viscositätserniedrigung.

	WG 4	WG 1	WG 5	WG 6	WG 7	WG 8	Ohne Filter
Versuch I $\Delta[\eta]$	0·15	0·30	0·62	2·09	3·06	4·08	5·49
Versuch II $\Delta[\eta)$	0·19	0·57	0·89	2·30	3·26	4·20	5·51
$\Delta[\eta]_{M\ gef.}$	0·17	0·43	0·76	2·19	3·16	**5·8**	**9·0**
$\Delta[\eta]_{ber.}$ I	(0·17)	0·40	0·80	2·10	3·22	7·64	10·20
$\Delta[\eta]_{ber.}$ II	(0·17)	0·40	0·79	2·04	3·05	**6·6**	**8·9**
$\Delta[\eta]_{ber.}$ III	(0·17)	0·40	0·80	2·09	2·99	4·1	4·7

wirksamen Linie, setzt die Lichtwirkung offenbar mit starkem Anstieg ein. Eine genauere Lage dieses Anstieges ist wegen des Fehlens weiterer intensiver *Hg*-Linien in diesem Bereich nicht anzugeben. Gemäß Kurve 2 in Abb. 3 fehlt offenbar eine Struktur im Wirkungsspektrum völlig.

e) Präparatives.

Bestrahlung von Dioxan. Dioxan zeigt nach 100stündiger Bestrahlung bei Ausschluß von Luftsauerstoff mit dem Lichte einer Hanauer Lampe keine Änderung der Viscosität, dagegen aber eine geringe Erniedrigung des Schmelzpunktes (von 11·8° auf 11·4°). Zur

Untersuchung des Bestrahlungsproduktes wurde Dioxan im Wasserstrahlvakuum abgedunstet und der Rückstand im Sublimationsgefäß von Hess und Neumann fraktioniert sublimiert. Dabei geht das Reaktionsprodukt bei etwa 45° an die Kühlschleife in Form eines gut kristallisierten Präparates über, dessen Konstitution nicht näher festgelegt wurde (Mol.-Gew. 130, Kampfer)[1]). Der Umfang der photochemischen Änderung des Dioxans beträgt unter diesen Bedingungen etwa 1%.

Bestrahlung von Methylcellobiose. Die Bestrahlung erfolgte in 5%iger Lösung, während 32 Stunden ebenfalls unter Luftausschluß in demselben Gefäß und unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Methylcellulose. Dabei setzte im Gegensatz zu Methylcellulose starke Gasentwicklung ein. Die in üblicher Weise durchgeführte Gasanalyse ergab Gegenwart von Methan und Kohlenoxyd. 18% der bestrahlten Methylcellulose werden dabei teilweise entmethyliert. Das Endmethylierungsprodukt läßt sich mit $Na-NH_3$ und JCH_3 nur im beschränktem Umfang wieder rückmethylieren, so daß angenommen werden muß, daß die Abspaltung der Methylgruppen noch von einer weitergehenden Änderung an den Sauerstoffgruppen begleitet ist. Eine Spaltung der Disaccharidbrücke ist indessen dabei nicht eingetreten, wie durch Mol.-Gew.-Bestimmungen und Spaltung des Bestrahlungsproduktes durch $CH_3OH-HCl$ zu Methylglukosiden einfacher Zucker erwiesen wird. Glukosederivate konnten neben diesem Bestrahlungsprodukt nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeutebilanz ergibt einen Substanzverlust von 4·7%, so daß angenommen werden muß, daß bei der Belichtung ein Teil des Cellobiosemethylates weitgehend zerstört wird (flüchtige Reaktionsprodukte). Daß bei dieser Zerstörungsreaktion als kurzlebiges Zwischenprodukt Glukosederivate auftreten, läßt sich selbstverständlich nicht ausschließen.

Die Reaktionslösung von 10 g Cellobiosemethylat wurde zur Isolierung der Bestrahlungsprodukte im Vakuum eingedunstet und der kristallisierte Rückstand im Sublimationsgefäß nach Hess und Neumann[2]) fraktioniert. Bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm sublimierte bis 40° Bad-

[1]) N. A. Milas [J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 221] fand bei der Photooxydation von Dioxan neben starker Peroxydbildung Glykolsäurealdehyd. Über den thermischen Zerfall des Dioxans vgl. P. H. Gross und H. Suess, M. Chem. **68** (1936) 207; L. Kuchler und J. D. Lambert, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 285.

[2]) Hess und Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 723, Abb. 2, Auffangegefäß fortgelassen.

temperatur das Bestrahlungsprodukt des Dioxans ab. Bei $5 \cdot 10^{-4}$ und 95° ergaben sich 6·9 g unveränderte reine Methylcellobiose (52·0 % OCH_3). Im Kolben verblieb 1·8 g des Endmethylierungsproduktes der Methylcellobiose (brauner, nicht kristallisierter Rückstand, 32·7 % OCH_3), dessen Mol.-Gew. in Kampfer zu 360 bestimmt wurde (vergleichsweise berechnet sich für Tetramethylcellobiose [30·2% OCH_3] ein Mol.-Gew. von 398). Das Präparat reduziert Fehlingsche Lösung stark, erweist sich aber gegenüber Brom als indifferent[1]). Die Gegenwart einfacher Zucker konnte nicht festgestellt werden.

Durch Methylierung des Destillationsrückstandes mit $Na—NH_3$ und JCH_3 erhöhte sich der Methoxylgehalt auf 38·0 % und blieb bei einer wiederholten Methylierung praktisch konstant (38·3 % OCH_3; Ausbeute 1·0 g). Nach der Methylierung reduziert das Präparat Fehlingsche Lösung nicht mehr, woraus zu folgern ist, daß durch die Methylierung eine aldehydische Gruppe glukosidifiziert worden ist.

Nach der Methylierung sublimierte das Reaktionsprodukt teilweise: 0·24 g ($4 \cdot 10^{-3}$ mm, 95°) Sublimat (Rückstand 0·65 g), wobei keine Verschiebung im OCH_3-Gehalt auftrat. Die Anteile wurden mit 1 %igem $CH_3OH—HCl$ gespalten und führten nun zu destillierbaren, Fehling nicht reduzierten Präparaten, die offenbar die Methylglukoside einfacher Spaltzucker enthielten. Aus dem Sublimat wurde ein Präparat erhalten, daß bei 75° und $3 \cdot 10^{-3}$ mit einem OCH_3-Gehalt von 39·6 % ($[\alpha]_D^{20} = +33°$ in Methanol) überging. Mol.-Gew. in Kampfer 295. Aus dem nicht sublimierbaren Rückstand ergaben sich 0·18 g Destillationsprodukt mit 52·5 % $OCH_3 \cdot [\alpha]_D^{20} = +48·6$ (Methanol) und Mol.-Gew. 225 in Kampfer[2]).

Die Endgruppenbestimmung an bestrahlter Methylcellulose. Zur Darstellung genügender Substanzmengen für die Endgruppenbestimmung wurden 40 g des in Dioxan löslichen Methylcellulosepräparates (41·3 % OCH_3, $[\eta] = 12·50$) in Anteilen von 1 g in 0·5 %iger Dioxanlösung in dem oben beschriebenen Bestrahlungsgefäß unter Ausschluß von Luftsauerstoff jeweils 6 Stunden bestrahlt. Die Lösungen wurden unmittelbar nach der Bestrahlung im Wasserstrahlvakuum auf etwa $^1/_3$ eingedampft und mit überschüssigem Petroläther gefällt. Das Reaktionsprodukt zeigte eine Viscosität von durchschnittlich $[\eta] = 3·07$ und wurde zur Methylierung etwa entstandener Endgruppen noch einmal unter denselben Bedingungen wie die Aus-

[1]) Bromentfärbung tritt erst nach einiger Zeit auf. [2]) Weitere Untersuchungen über die Bestrahlung von Oligosacchariden sind in Gang.

gangscellulose mit Dimethylsulfat-Natronlauge behandelt (Ausbeute 96% d. Th., 44·2% OCH_3, $[\eta]=3{\cdot}12$).

Die Endgruppenbestimmung wurde nach der Vorschrift von Hess und Neumann[1]) durchgeführt (Einzelheiten vgl. Tabelle 5) und ergab bei Berücksichtigung der unvermeidlichen Fehler[2]) einen Endgruppengehalt von 0·0558%, entsprechend einem Polymerisationsgrad $P_{EG}=3250$ gegenüber einem Endgruppengehalt von 0·0308 ($P_{EG}=1890$) vor der Bestrahlung (vgl. ferner Tabelle 6).

Tabelle 5. Endgruppenbestimmung an bestrahlter Methylcellulose.

Cellulose	Vorbehandlung	Verwendete Methylcellulose in			Spaltzucker nach Hydrolyse	Methylglukoside nach Abtrennung mindermethylierter Anteile
		g	% OCH_3	berech. g Trimethylat	g	g
Baumwollkardenband (techn.)	Methylierung unter Luftausschluß; Bestrahlung; Nachmethylierung	36·0	44·2	36·2	31·6	15·9

Endgruppenpräparat vor Destillation über Na mg	Zahl der Destillationen über Na[3])	Endgruppenpräparat konstant über Na		Endgruppenpräparat hydrolysiert % OCH_3	Endgruppengehalt unter Berücksichtigung von 35% Verlust mg
		mg	% OCH_3		
220·2	4	8·5	54·8	43·8	16·5

Tabelle 6. Endgruppenbestimmung und Viscosität an bestrahlter und unbestrahlter Methylcellulose.

Methylcellulose	Endgruppengehalt in %	P_{EG}	$[\eta]$	$P_{[\eta]}$
Unbestrahlt[4])	0·0308	3250	12·50	762
Bestrahlt	0·0558	1790	3·12	190

[1]) Hess und Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 721. [2]) K. Hess, D. Grigorescu, E. Steurer und H. Frahm, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 505. [3]) Konstanter Verlust bei der Destillation 2·0 mg. [4]) Entspricht Versuch Nr. 1 in Tabelle 5 der Abhandlung K. Hess und E. Steurer, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 669.

Die oben nach der Fällung mit überschüssigem Petroläther erhaltene Mutterlauge wurde zur Prüfung auf leichtlösliche Reaktionsprodukte im Vakuum sehr stark konzentriert und nach Abfiltrieren einer geringfügigen Nachfällung bestrahlter Methylcellulose zur Trockene eingedunstet. Eine sorgfältige Fraktionierung ergab, daß dieser Rückstand ausschließlich aus dem obenerwähnten Bestrahlungsprodukt des Dioxans bestand, zuckerartige Stoffe konnten darin nicht nachgewiesen werden.

3. Weitere Charakterisierung der Bestrahlungsprodukte.

Für die nähere Untersuchung des Lichtabbaues sind neben der Viscosität $[\eta]$ noch Drehwert, Röntgenbild, UV-Absorption, osmotischer Druck und die vollständige Fließkurve der Bestrahlungsprodukte bestimmt worden.

Drehwert. Die Bestimmungen wurden unmittelbar an den bestrahlten Lösungen durchgeführt und ergaben gemäß Tabelle 7, daß sich der Drehwert der Methylcellulose nur zu Beginn der Bestrahlung ein wenig ändert. Bei einem Abfall der Viscosität auf $^2/_3$ des Wertes bei der Bestrahlung verschiebt sich der Drehwert um etwa 10% nach der positiven Seite und ändert sich bei weiterer Belichtung nicht mehr merklich, während die Viscosität noch um fast eine Größenordnung absinkt. Die Drehwertsänderung entspricht etwa der von Hess und Mitarbeitern[1]) beim Übergang von Faserderivaten zu kristallisierten Cellulosederivaten (kristallisierte Cellulosedextrine) festgestellten Drehwertsänderung. Der Drehwert kristalliner Methylcellulose[2]) in Dioxan beträgt $[\alpha]_D^{20} = -11{\cdot}8°$ ($c = 0{\cdot}677$ %).

Tabelle 7. Drehwertsänderung bei der Bestrahlung von Methylcellulose-Dioxanlösungen im Vergleich mit der Viscositätsabnahme. $c = 0{\cdot}677\%$, $d = 2$ dcm, Meßgenauigkeit $\alpha = \pm 0{\cdot}01°$.

$-\alpha$	$-[\alpha]_D^{20}$	$[\eta]$	$P_{[\eta]}$
0·22	16·2	7·71	573
0·20	14·8	4·38	325
0·18	13·3	3·14	233
0·17	12·5	2·04	152
0·17	12·5	1·66	123
0·17	12·5	0·65	48

[1]) K. Dziengel, C. Ttogus und K. Hess, Liebigs Ann. Chem. **491** (1931) 67.
[2]) K. Hess und H. Pichlmayr, Liebigs Ann. Chem. **450** (1926) 29.

Röntgendiagramm. Auch das Ergebnis der Röntgenuntersuchung der Bestrahlungsprodukte ist recht ähnlich wie im Falle der kristallisierten Dextrine. Die Interferenzen der Bestrahlungsprodukte stimmen in jeder Weise unabhängig vom Abbaugrad ($[\eta]$) mit denen der nicht abgebauten Methylcellulose überein. Dies gilt im Besonderen auch für die Bestrahlungsprodukte im unteren Teil der asymptotisch verlaufenden kinetischen Kurve.

In Tabelle 8 sind einige nach verschiedenen Abbaumethoden erhaltenen Methylcellulosen mit verschiedener Viscosität zusammengestellt, die unabhängig von der Viscosität nach der Fällung aus Chloroform mit Petroläther das früher beschriebene[1]) Röntgendiagramm der Methylcellulose zeigen. Das Bestrahlungsprodukt verhält sich danach völlig gleichartig, wie die Abbauprodukte anderer Reaktionsarten.

Tabelle 8. Viscosität von aus Chloroform mit Petroläther gefällten Methylcellulosen verschiedener Vorbehandlung.

Vorbehandlung	$[\eta]$ in Chloroform
Methylierung bei Luftausschluß	9·28
Methylierung bei Luftgegenwart	2·03
Abbau von Methylcellulose durch Mahlung	0·86
Abbau von Methylcellulose durch Licht	0·62
Abbau der Cellulose durch *HCl* und Methylierung	0·56

UV-Absorption. Es sind bereits von verschiedenen Seiten Absorptionsspektren von Cellulosederivaten im UV aufgenommen worden. Aber die zuerst von B. Rassow und W. Ähnelt[2]) an Nitrocellulose in Alkohol-Äther und an Acetylcellulose in Chloroform-Alkohol durchgeführten Versuche befriedigen nicht, da diese nur mit der qualitativen Methode von Baly und Hartley und auch nur bei sehr hohen Konzentrationen durchgeführt worden sind, bei denen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes fraglich erscheint.

Auch die neueren Messungen von K. Masaki[3]) an Nitrocellulose und von O. W. Orlowa[4]) sowie von W. P. Davy und D. C. Duncan[5]) können im vorliegenden Zusammenhang nicht zum Vergleich heran-

[1]) K. Hess, C. Trogus u. G. Abel, Cellulosechem. **16** (1935) 79. [2]) B. Rassow und W. Ähnelt, Cellulosechem. **10** (1929) 169. [3]) K. Masaki, Bull. chem Soc. Japan **12** (1937) 1. [4]) O. W. Orlowa, J. techn. Phys. (russ.) **4** 1170 C. **1936** II 894. [5]) W. P. Davy und D. C. Duncan, Physic. Rev. (2) **35** (1930) 1423.

gezogen werden, da sie sich auf den festen Zustand beziehen (Filme), bei dem abgesehen von der erhöhten Wechselwirkung der Moleküle, das wahre Absorptionsbild der Cellulose infolge der Eigenabsorption der starken Dipole (NO_2, CH_3CO) unübersehbare Beeinflussungen erleiden kann. Die von F. Bandow[1]) ermittelten Absorptionen von Holzpolyosen in konz. Schwefelsäure sind stark verändert, wie aus dem Vergleich mit der Absorption von einfachen Zuckern in Schwefelsäure gefolgert werden muß.

Die Absorption des Systems Methylcellulose—Dioxan kann demgegenüber unbedenklich dem Cellulosemolekül selbst zugeordnet werden.

Die Messung der Lichtabsorption im UV erfolgte nach der Methode der rotierenden Sektoren[2]) mittels eines Quarzspektrographen von Zeiß mit einer Dispersion von 20 Å/mm, wobei als Lichtquelle eine Nickelfunkenstrecke benutzt wurde, deren Spektrum bis 2100 Å reicht. Die angegebenen Absorptionskurven (Abb. 4) stellen die Wellenlängenabhängigkeit des $\log k$ dar, der gemäß

$$\log k = \log (1/cd \cdot lg\, I_0/lg\, I_d)$$

berechnet wurde.

Die gemessenen Konzentrationen der Methylcelluloselösungen lagen zwischen 0·5 und 1·5%, bei Hendekamethylcellotriose, Oktamethylcellobiose und Pentamethylglukose zwischen 0·1 und 8%. Die Zahl der für eine Kurve bestimmten Einzelwerte betrug im Durchschnitt 35.

Als Lösungsmittel für Methylcellulose wurde Dioxan verwendet, für die Zucker neben Dioxan zur Erweiterung des Meßbereiches in Richtung der kurzen Wellen auch Methanol. Die Unterschiede in der Lage der Absorptionskurven bei diesen beiden Lösungsmitteln liegen innerhalb der Meßfehler. Zur Berechnung der Absorptionshöhe wurde auf Grundmolekulargewicht bezogen, also z. B. bei Cellulose auf das unter Berücksichtigung des Methylierungsgrades berechnete Molgewicht einer C_6-Gruppe.

Sämtliche vermessenen Lösungen waren im sichtbaren Spektralbereich optisch leer. Im ultravioletten Bereich zeigten einige Methylcelluloselösungen, insbesondere die der hochviscosen Ausgangscellulose, eine im Dunkeln mit dem Auge schwach erkennbare, hell-

[1]) F. Bandow, Papierfabrikant **1938**, 471. Biochem. Z. **294** (1937) 124.
[2]) G. Scheibe, Handb. u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 9, IV. Leipzig 1935.

bläuliche Lichtstreuung, die als Tyndall-Streuung angesprochen werden kann, die aber wahrscheinlich als eine bei Cellulosederivaten bereits bekannte Fluorescenz zu deuten ist, die auch in Lösungen auftritt[1]). Aus Abb. 4 geht hervor, daß sowohl belichtete wie unbelichtete Methylcellulose in dem Spektralbereich bis etwa 2100 Å einen wenig gegliederten Anstieg von etwa 3400 Å nach kurzwelligem Bereich hin zeigt, ohne daß entschieden werden kann, ob dieser Anstieg über ein Maximum erfolgt oder lediglich den Beginn einer kontinuierlichen Absorption darstellt. Die Absorption ist in allen Fällen gut reproduzierbar.

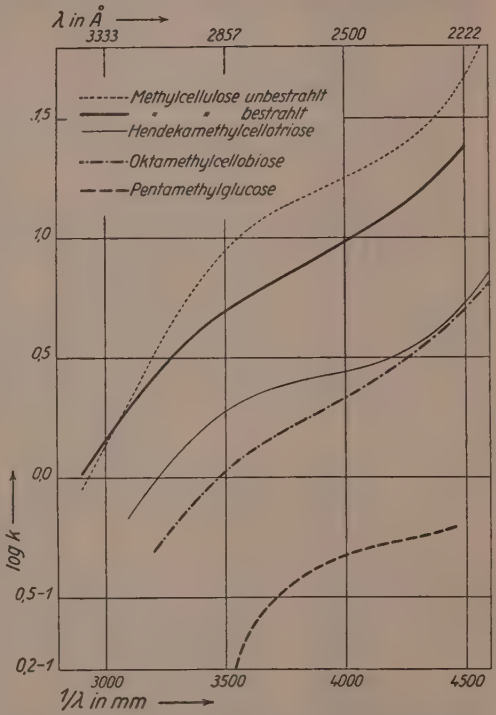


Abb. 4. UV-Absorption von Methylcellulose vor und nach der Bestrahlung im Vergleich mit Oktamethylcellobiose, Hendekamethylcellotriose und Pentamethylglukose.

Der erfaßte Bereich der UV-Absorption der Methylcellulose reicht aus, um einen Vergleich mit dem Wirkungsspektrum (Abb. 3) durchzuführen. Aus dem Vergleich geht hervor, daß eine weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich Lage und Wirksamkeit des in Frage stehenden ultravioletten Linienbereiches besteht. Die Absorption wächst stark in dem Gebiet der Wellenlängen zwischen 3400 und 2800 Å, während das Wirkungsspektrum einen Anstieg zwischen 3300 und 3000 Å zeigt. Die Absorption weist ein schwach ausgeprägtes Band mit schwächerem Anstieg zwischen 2800 und 2300 Å auf ent-

[1]) H. Pringsheim und O. Gerngross, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2009. James McNally und Waldemar Vanselow, J. Amer. chem. Soc. **52** (1030) 3852.

sprechend einer Konstanz der Abbauwirkung zwischen 3000 und 2200 Å, wobei eine genauere Übereinstimmung infolge der Ungenauigkeit in der Festlegbarkeit des Wirkungsspektrums nicht zu erwarten ist.

Die Lichtabsorption der Hendeka-Methylcellotriose, der Oktamethylcellobiose und der Pentamethylglukose ergibt (Abb. 4) bei einem mit der Methylcellulose annähernd ähnlichen Verlauf der Wellenlängenabhängigkeit eine erheblich geringere Absorptionshöhe.

Osmotischer Druck. Zur Ergänzung der viscosimetrischen Bestimmungen sind in Tabelle 9 die Werte für den osmotischen Druck von Methylcellulose in Dioxanlösung vor und nach der Bestrahlung wiedergegeben, die im Osmometer von R. O. Herzog und H. M. Spurlin[1]) bzw. dem von G. V. Schulz[2]) bestimmt wurden. Aus Versuch Nr. 2 und 3 ergibt sich für K_m nach H. Staudinger ($\eta_{sp.} = P_{osm.} \cdot cK_m$) ein Wert von $13 \cdot 10^{-4}$ [3]), mit dem der Polymerisationsgrad $P_{[\eta]}$ in Spalte 6 errechnet worden ist. Die Übereinstimmung des durch den osmotischen Druck direkt bestimmten Polymerisationsgrades $P_{osm.}$ mit $P_{[\eta]}$ ist nur für die bestrahlten Produkte befriedigend.

Tabelle 9. Viscosität $[\eta]$ und osmotischer Druck p bei Methylcellulose—Dioxan vor und nach Bestrahlung. $P_{osm.}$ = Polymerisationsgrad aus p und $P_{[\eta]}$ = Polymerisationsgrad aus $[\eta]$.

Nr.	Konzentration in Gew.-%	p mm Dioxan	$P_{osm.}$ in mm	Durchlaufzeit in Sekunden	$[\eta]$	$P_{[\eta]}$[1])
1	Methylcellulose Ausgangspräparat:					
	0·541	18·5	342			
	0·270	6·5	485 1800	510	9·56	712
	0·154	2·0	872 extrapol.			
2	Methylcellulose bestrahlt:					
	1·066	90·0	146			
	0·711	62·0	140 137	249·8	1·74	129
	0·533	46·5	139			
	0·382	38·0	121			
3	Methylcellulose bestrahlt (Verfolgung der Bestrahlung bei stark abgebautem Präparat):					
	0·469	77	70	215·9	1·09	81
	0·469	90	61	202·5	0·955	71
	0·469	90	61	196·4	0·887	66

[1]) R. O. Herzog und H. M. Spurlin, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 239 (1931). [2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [3]) Gegenüber $11 \cdot 10^{-4}$ in Chloroformlösung.

Fließkurve. Nach den Untersuchungen von W. Philippoff und K. Hess[1]) ist die Fließkurve zur Charakterisierung von Cellulose und ihren Abbauprodukten besonders geeignet, in dem sich mit zunehmendem Abbaugrad neben der allgemeinen Erniedrigung der Viscosität das Einsetzen der Strukturviscosität (Abweichung der

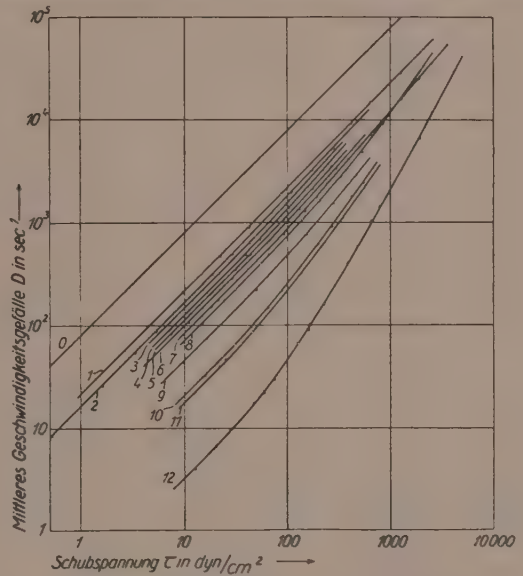


Abb. 5. Fließkurven von Methylcellulose vor und nach UV-Bestrahlung im Vergleich mit Methylcellulose anderer Abbauarten. Kurve 12 Methylcellulose aus nat. Cellulose (Methylierung bei Luftausschluß) vor Bestrahlung. Kurven 1, 2, 8, 11 Methylcellulose nach verschieden langer Bestrahlung (Luftausschluß). Kurve 3 wie vorangehend bei Luftgegenwart. Kurve 4 Methylcellulose, erhalten durch Methylierung mit Dimethylsulfat-Natronlauge bei Luftgegenwart. Kurve 5 Methylcellulose in Schwingmühle gemahlen (100 Stunden). Kurven 6, 7, 10 Methylcellulose erhitzt in Dioxan bei Luftgegenwart (verschiedene Erhitzungsdauer). Kurve 9 Methylcellulose aus hydrolytisch abgebauter Cellulose (*HCl*). Kurve 0 reines Dioxan.

Fließkurve von der 45°-Richtung) in Richtung höherer Schubspannungen bzw. höherer Fließgeschwindigkeiten verschiebt. In Abb. 5 sind die Fließkurven der Dioxanlösungen von Methylcellulose vor und nach der Bestrahlung (Kurven 12 und 1, 2, 8, 11) im Vergleich mit den Fließkurven von methylierten Abbauprodukten der Cellulose

[1]) W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 246.

zusammengestellt, die auf sehr verschiedenen Wegen erhalten worden sind (Hydrolyse von Cellulose durch Salzsäure und Methylierung des Abbauproduktes, thermischer Abbau von Methylcellulose in Dioxan bei Luftgegenwart[1]), Zerkleinerung von Methylcellulose in der Schwingmühle)[2]). Aus dem Vergleich geht hervor, daß der erwähnte typische Einfluß eines Abbaues auf die Fließkurve von Celluloselösungen auch bei dem Lichtabbau beobachtet wird, und daß im besonderen der Fließkurvenverlauf der Bestrahlungsprodukte der Methylcellulose völlig analog dem der durch andersartigen Abbau gewonnenen Methylcellulosen verläuft. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer tritt Strukturviscosität bei um so höheren Schubspannungen auf, je weiter der Abbau fortgeschritten ist, bei den stark abgebauten Präparaten erst bei Schubspannungen oberhalb 1000 dyn/cm^2.

Der Lichtabbau führt also in bezug auf das Fließverhalten zu Produkten, die mit denen der anderen Abbauarten weitgehend vergleichbar sind.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Unsere heutige Einsicht in den Mechanismus photochemischer Reaktionen an organischen Stoffen bietet selbst bei genauer Kenntnis der chemischen Konstitution keine Möglichkeit, irgendwelche sicheren Voraussagen über die Wirkung des UV im besonderen über den Ort der Aktivierung und Spaltung bei Kohlenhydraten bzw. Polysacchariden zu machen. Zwar läßt die große Zahl der bisher untersuchten photochemischen Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen an niedermolekularen Stoffen bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen, indem Verbindungen oder Atomgruppen mit freien Elektronenpaaren z. B. am Sauerstoff mit Doppel- und Dreifachbindungen oder mit gespannten Ringen photoaktiv sein können[3]). Die Übersicht wird aber durch den unbekannten Einfluß der übrigen Bindungsverhältnisse im Molekül auf diese photoaktiven Gruppen und namentlich durch den unbekannten Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte erschwert.

---

[1]) Es ist dies übrigens nicht das Präparat, an dem unlängst die Bestimmung der Endgruppe durchgeführt worden ist, vgl. K. Hess, D. Grigorescu, E. Steurer und H. Frahm. Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 512. [2]) K. Hess, K. Ph. Jung und K. E. Heumann, Naturwiss. **27** (1939) 770. Über weitere Einzelheiten wird bei späterer Gelegenheit berichtet. [3]) J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie. Leipzig 1936, S. 388f.

Bei der Cellulose wie allgemein bei den hochmolekularen Stoffen spielen VAN DER WAALSsche Kräfte eine erhebliche Rolle, so daß hier eine Abgrenzung in der Lichtwirkung auf diese Kräfte von besonderer Bedeutung ist.

Eine Beeinflussung zwischenmolekularer Kräfte wäre hier durchaus denkbar, die molekularphysikalisch etwa so gedeutet werden könnte, daß durch die im entsprechenden Spektralbereich bewirkten Elektronenanregungen bestimmte Gruppen im Molekül eine andere Ladungsverteilung[1]) erhalten. Derartige Änderungen in der Ladungsverteilung könnten unter anderem zu sekundären Änderungen des Zustandes der gelösten Teilchen wie Flockung, Aggregation (Assoziation) und Desaggregation führen. So ist von P. PONTHUS[2]) und M. FRANKEL[3]) für die bei wässerigen Gelatinelösungen beobachtete Viscositätsverminderung durch Bestrahlung mit UV eine Verminderung der Solvatation bzw. Desaggregierung diskutiert worden. Auch bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Lösungen von hochmolekularen Naturstoffen[4]) wie Gelatine und Cellulose wird eine solche Beeinflussung VAN DER WAALSscher Kräfte erwogen.

Wenn auch nach den vorangehenden Ausführungen für das untersuchte System Methylcellulose—Dioxan keine sichere Voraussage über den Ort der photochemischen Anregungen gegeben werden kann, so sind hierfür doch wohl in erster Linie die Sauerstoffgruppen zu berücksichtigen. Als Sauerstoffgruppen kommen die freien Hydroxylgruppen bzw. Methyläthergruppen sowie die intramolekularen Sauerstoffbrücken (Glukosidbindungen) in Betracht, deren zwischenmolekulare Wechselwirkung durch Lichtanregung geändert werden könnte.

Die nachgewiesene Irreversibilität der Lichtwirkung bei dem Viscositätsabfall der Methylcellulose führt indessen eindeutig zu der Folgerung, daß bei diesem Abbau vorwiegend Hauptvalenzbindungen gespalten werden. Würde sich der Lichteinfluß ausschließlich auf die Spaltung VAN DER WAALSscher Bindungen beschränken, so müßten nach Unterbrechung der Lichteinwirkung die zwischenmolekularen Kräfte wieder wirksam und ein Viscositätsanstieg beobachtet

[1]) Die z. B. zu einer Änderung des Dipolmomentes führt, worauf J. LÖBERING [Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1963] hinweist. [2]) P. PONTHUS, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 1248. [3]) M. FRANKEL, Z. physik. Chem. **167** (1927) 17. [4]) HELEN Q. WOODARD, J. physic. Chem. **36** (1932) 2543. J. LÖBERING und K. STAUNIG, Kolloid-Z. **85** (1938) 279.

werden. Die Viscosität ändert sich indessen nicht und bleibt auch nach dem Ausfällen der Bestrahlungsprodukte und dem Wiederauflösen konstant. Verzögerungserscheinungen (Ungleichgewichte) sind auszuschließen, da die Fällungsprodukte entsprechend ihrem Röntgenbild einen gittergeordneten Zustand aufweisen, dessen unmittelbares Auftreten bei der Fällung auf eine große Ordnungsgeschwindigkeit der Moleküle hinweist.

Inwieweit neben der Spaltung von Hauptvalenzbindungen bei der Belichtung VAN DER WAALSsche Kräfte beeinflußt werden, läßt sich auf Grund des bisher vorliegenden Versuchsmaterials nicht entscheiden.

Die Zuordnung der Lichtempfindlichkeit der Methylcellulose zu einer bestimmten hauptvalenzmäßigen Bindungsart ergibt sich aus dem Vergleich des Wirkungsspektrums mit den Absorptionsspektren der Bestrahlungsprodukte bzw. der methylierten Oligosaccharide. Für die Absorption ist dabei zunächst folgendes zu berücksichtigen.

Während eine Veränderung in der Assoziation sowie auch in der Solvatation lediglich zu einer Frequenzverschiebung bestimmter Absorptionsbanden bei gleichbleibender Absorptionshöhe führt[1]), bewirkt eine Änderung in den absorbierenden Hauptvalenzen eine Änderung der Absorptionshöhe, wobei im allgemeinen gleichzeitig auch eine Frequenzverschiebung eintritt[2]).

Bei den methylierten Kohlenhydraten ist eine Entscheidung über die beeinflußte Bindungsart auf Grund dieser Erfahrungen nicht möglich, weil die Absorptionskurven entsprechend Abb. 4 keine ausgeprägten Absorptionsbanden aufweisen, sondern im erfaßten Frequenzbereich nur einen kontinuierlichen Absorptionsanstieg zeigen. Berücksichtigt man aber, daß sich Methylcellobiose und Methylcellotriose im chemischen Aufbau gegenüber Methylglukose im wesentlichen nur durch die Anwesenheit der glukosidischen Brückenbindungen (C_1-O-C_4) in den Oligosacchariden unterscheiden, so muß bei den Absorptionskurven der einfachen Zucker die unterschiedliche Absorptionslage unabhängig von der erwähnten Schwierigkeit auf die Anwesenheit dieser Brückenbindungen zurückgeführt werden. Dabei kann infolge Gültigkeit des BEERschen Gesetzes im untersuchten

[1]) G. SCHEIBE und W. FRÖMEL in EUCKEN-WOLF, Handb. u. Jahrb. d. chem. Physik. Leipzig 1937, Bd. 9, IV, S. 175. [2]) K. W. HAUSER, R. KUHN und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 363, 371, 378, 384. A. SMAKULA, Z. angew. Ch. **47** (1934) 657, 777.

Konzentrationsbereich als ausgeschlossen gelten, daß der Unterschied in der Absorption der Oligosaccharide gegenüber Glukose durch zwischenmolekulare Kräfte verursacht ist.

Da die Absorptionskurven der Methylcellulosepräparate gegenüber denen der Oligosaccharide in ähnlicher Richtung verschoben sind wie die Absorptionskurven der Oligosaccharide gegenüber der Pentamethylglukose, so wird nahe gelegt, daß diese Verschiebung bei Methylcellulose durch eine Häufung der $C-O-C$-Bindungen in der Methylcellulose bedingt ist.

Auf Grund der nach Lage und Verlauf der Kurven großen Ähnlichkeit des Wirkungsspektrums für den Lichtabbau mit dem Absorptionsspektrum ist dann im Zusammenhang mit der festgestellten Irreversibilität weiterhin zu folgern, daß sich die Lichtwirkung auf Hauptvalenzen derartiger Brücken erstreckt.

Die Dissoziationsarbeit aliphatischer $C-O$-Bindungen ist auf Grund thermochemischer und spektroskopischer Bestimmungen zu 84 kcal/Mol bestimmt worden[1]). Aus der langwelligen Grenze der optischen Wirksamkeit gemäß Abb. 3 bei $\lambda = 3250$ Å errechnet sich als Mindestbetrag an Spaltungsenergie für den Lichtvorgang bei in Dioxan gelöster Methylcellulose 88 kcal/Mol, ein Betrag, der außer der Bindungsenergie der nicht angeregten Atome noch die Anregungsenergie der gespaltenen Bindungen enthält, so daß die gezogene Folgerung auch vom energetischen Standpunkt aus durchaus gerechtfertigt erscheint.

Eine Erweiterung zur Aussage über die Art der gespaltenen Brücken läßt sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Endgruppenbestimmung und dem Verhalten der Methylcellobiose bei der Bestrahlung machen. Die Endgruppenbestimmung an der Methylcellulose vor und nach der Bestrahlung hat ergeben, daß einem verhältnismäßig starken Abfall der Viscosität eine nur geringe Vermehrung des Endgruppengehaltes gegenübersteht. Im Zusammenhang mit anderen Abbaureaktionen, bei denen Ähnliches beobachtet wird[2]), ist wahrscheinlich geworden, daß in der Cellulose neben den glukosidischen 1,4-Bindungen noch Vernetzungsbrücken vorkommen, deren Spaltung zu keiner Vermehrung des Endgruppengehaltes bei starker Verminderung der Viscosität führt. Dementsprechend ist zu

[1]) K. L. Wolf und M. Dunkel in Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik. Braunschweig 1933, Bd. IV 3, S. 618. [2]) K. Hess und E. Steurer, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 669.

folgern, daß wenigstens ein Teil der photoaktiven Sauerstoffbrücken Vernetzungsbrücken sind. Der Anstieg der Reaktionskonstante bei der Lichtreaktion oberhalb $[\eta]=3$ sowie der schwache Anstieg der optischen Drehungen im gleichen Viscositätsbereich sind möglicherweise auf den Einfluß der Vernetzungsbrücken zurückzuführen.

Das bei der Bestrahlung von Oktamethylcellobiose nachgewiesene, teilweise entmethylierte, reduzierende Disaccharid zeigt, daß bei dieser Reaktion in erster Linie eine Entmethylierung erfolgt, die sich sowohl auf die Methylglukosidbindung als auch auf die stabilen Methyläther-bindungen bezieht. Dabei muß auch die Spaltung der Methyläther-bindungen primär und nicht erst als Folgereaktion der Spaltung der Methylglukosidgruppe erfolgt sein, da sonst die beobachtete Entmethylierung an der zweiten Glukosegruppe unverständlich wäre. Eine Spaltung der 1,4-Brückenbindung war auffallenderweise experimentell nicht feststellbar. Die Möglichkeit einer derartigen Spaltung ist indessen zunächst noch nicht sicher auszuschließen, da aus dem bei der Belichtung festgestellten Substanzverlust auf eine teilweise völlige Zerstörung der Oktamethylcellobiose bei der Belichtung gefolgert werden muß (Kohlenoxydbildung). Es ist denkbar, daß dieser völligen Zerstörung die Bildung von Glukosederivaten als kurzlebige Reaktionsprodukte einer 1,4-Brückenspaltung vorausgegangen ist. Immerhin bleibt zu berücksichtigen, daß selbst bei der Annahme, daß die gesamte Menge zerstörter Oktamethylcellobiose einer derartigen primären 1,4-Spaltung entstammt, der Betrag an entmethylierten Gruppen bei intakter 1,4-Brücke der Cellobiose gegenüber der Menge an zerstörter Substanz so erheblich ist, daß er gegenüber dem Verhalten der Methylcellulose, bei der eine Methoxylabspaltung nicht beobachtet wird, recht bemerkenswert erscheint.

Ob diese Beobachtung als eine Bestätigung der Folgerung auszulegen ist, daß bei der photochemischen Spaltung der Methylcellulose die Spaltung von Vernetzungsbrücken eine Rolle spielt, soll erst entschieden werden, wenn quantitative Versuche durchgeführt sind. Ein starker Viscositätsabfall bei der Bestrahlung der Methylcellulose ohne Abspaltung von Methyl könnte dadurch verständlich gemacht werden, daß im Kettenmolekül der Methylcellulose die Spaltung einer 1,4-glukosidischen Bindung zu einer erheblichen Viscositätsverminderung führen kann, ohne daß die Methoxylabspaltung merklich in Erscheinung tritt, wenn man annimmt, daß die Kettenspaltung mit vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgt wie die Entmethylierung. Hinzu kommt,

daß in Methylcellobiose auf eine Glukosidbindung acht abspaltbare Methylgruppen und in Methylcellulose im Grenzfall einer unendlich langen Kette nur drei Methylgruppen kommen, so daß je gespaltener 1,4-Bindung die Mengen an abspaltbarem Methyl bei Methylcellobiose und Methylcellulose im Verhältnis 8:3 stehen. Immerhin fällt auf, daß auch bei langer Bestrahlungsdauer bei Methylcellulose praktisch keine Entmethylierung bzw. Methanentwicklung beobachtet werden kann.

Das Verhalten von Methylcellulose und Methylcellobiose bei der Bestrahlung in Dioxanlösung ist zusammenfassend vergleichend in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10. Durch Licht gespaltene Bindungsarten bei Methylcellulose und Methylcellobiose.

Gespaltene Bindung	Methylcellulose	Nachgewiesen durch	Oktamethylcellobiose	Nachgewiesen durch
Hauptvalenz	+	Irreversibilität, Absorption, Wirkungsspektrum	+	Isolierung von Spaltprodukten
Nebenvalenz	?		−	
Glukosidische Brücke $C_1—O—C_4$	+	Vergleich mit Abbauprodukten anderer Art	−	
Methylglukosidbindungen	?		+	Reduktionsvermögen
Methyläther-bindung	bei Abbau bis $[\eta] = 0{\cdot}8$ experimentell nicht feststellbar	Gasentwicklung nicht feststellbar	+	Methanentwicklung, Methoxylgehalt
Vernetzungsbrücke	+	Endgruppenbestimmung	−	

Zum Schluß sei die Frage erörtert, wie sich die Spaltung der Sauerstoffbrücken auf das Cellulosemolekül verteilt. Es bestehen die Möglichkeiten, daß sich die Spaltung der Bindungen bevorzugt an den Molekülenden vollzieht, was an sich wohl unwahrscheinlich ist oder nach einer statistischen Verteilung der Lichtquanten über das Molekül. Nach W. Philippoff[1]) hängt der Verlauf der Fließkurve

[1]) W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 827.

von der Größenverteilung der Teilchen in der Lösung ab. Da der Verlauf der Fließkurven der bestrahlten Methylcellulose weitgehend mit dem bei den anderen Abbauarten übereinstimmt, kann man annehmen, daß auch die Verteilung der Teilchengröße annähernd beim Lichtabbau dieselbe ist, wie bei den anderen Abbauarten, bei denen ein bevorzugter Endabbau auszuschließen ist. Zu dem deutet die befriedigende Übereinstimmung der osmometrisch ermittelten Teilchengröße mit der viscosimetrisch bestimmten darauf hin, daß in den durch weitgehenden Lichtabbau gewonnenen Präparaten nicht viel niedermolekulare Anteile (Glukosederivate) vorhanden sein können. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß die Molekülgrößenverteilung beim Lichtabbau völlig dieselbe ist wie z. B. beim hydrolytischen Abbau. Um die Unterschiede aufzufinden, ist die Heranziehung feinerer Methoden erforderlich, worüber später berichtet werden soll.

Zusammenfassend geht aus den beschriebenen Versuchen hervor, daß die durch das Licht geänderten Bindungskräfte, die die Kolloideigenschaften der Methylcellulose bedingen, Sauerstoffbrücken sind, wobei sehr wahrscheinlich neben normalen 1,4-Glukosidbindungen Vernetzungsbrücken eine Rolle spielen. Es bleibt zunächst noch unbekannt, inwieweit die Spaltung der Vernetzungsbrücken die Spaltung der Glukosidbindungen überlagert.

Herrn Professor Hess danke ich herzlich für die Anregung und Förderung der Arbeit. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Die Untersuchung ist weiterhin von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Überlassung eines Teiles der optischen Geräte unterstützt worden sowie durch Gewährung weiterer Geldmittel durch Vermittlung des Leiters der Fachgliederung Forst- und Holzforschung im Reichsforschungsrat, wofür ich bestens danke. *Hess.*

Die Verteilungsfunktionen polymolekularer Stoffe und ihre Ermittelung durch Zerlegung in Fraktionen.

(Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. VIII[1].)

Von

G. V. Schulz.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 7. 40.)

I. Der Begriff der Verteilungsfunktion (Häufigkeitsverteilung, Massenverteilung, integrale Verteilung) wird erläutert. Daraus werden Ausdrücke für das mittlere Molekulargewicht sowie die verschiedenen Durchschnittswerte des Molekulargewichtes abgeleitet. An Hand verschiedener empirischer Verteilungstypen wird der Begriff der Uneinheitlichkeit und seine zahlenmäßige Erfassung besprochen.

II. Durch Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen verschiedenen mittleren Molekulargewichts läßt sich seine Verteilungsfunktion ermitteln. Die Fraktionierung beruht darauf, daß die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt und infolgedessen seine Fällbarkeit zunimmt. Auf Grund früherer Versuche über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht läßt sich der Gang der Fraktionierung rechnerisch verfolgen und die in Fraktionen vorliegenden Verteilungen der Molekulargewichte berechnen.

III. Die Fraktionierbarkeit von Stoffen verschiedener Einheitlichkeit in Abhängigkeit von den Fraktionierbedingungen (Konzentration, Anzahl der Fällungen usw.) wird ausgerechnet und die Fehlerquellen untersucht, die bei der Aufstellung von Verteilungsfunktionen aus Fraktionierdaten auftreten. Es ergibt sich, daß man Verteilungen, die durch Gausssche Kurven mit Halbwertsbreiten bis herunter zu etwa $\pm 20\%$ darstellbar sind, noch mit befriedigender Genauigkeit ermitteln kann. Bei einheitlicheren Stoffen treten mit wachsender Einheitlichkeit immer stärkere systematische Fehler auf. Es werden die Grenzen untersucht, innerhalb derer man auf Grund von Fraktionierungen noch die Frage beantworten kann, ob ein gegebener Stoff molekular einheitlich oder polymolekular ist.

---

[1]) Folgende bisherige Mitteilungen werden als „Molekulargewichtsbestimmungen I—VII" zitiert: (I) Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; (II) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317; (III) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 453; (IV) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1577; (V) Z. Elektrochem. **43** (1937) 479; (VI) Z. Elektrochem. **44** (1938) 102; (VII) Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 466. — Gleichzeitig 257. Mitt. über makromolekulare Verbindungen; 256. Mitt.: H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. **156** (1940) im Druck.

Zusammenstellung der wichtigsten Größen.

ϑ	Trennungsverhältnis; nach (24).
ε_t	Energieinkrement; (24), (26).
φ	Volumenverhältnis von Lösung und Bodenkörper; (24), (25), (26).
$h(P)$	Häufigkeitsverteilungsfunktion; (1), (3).
$H(P)$	Massenverteilungsfunktion; (2), (4).
$I(P)$	Integrale Verteilungsfunktion; (5).
λ	Aktivitätsfaktor; (25).
M	Molekulargewicht.
$\overline{M}$	mittleres Molekulargewicht; vgl. S. 163.
M'	Molekulargewicht des Grundmoleküls.
m_P	Anzahl Gramm vom Polymerisationsgrad P in 1 g eines polymolekularen Stoffes; (2).
$m_{P(\mathrm{I})}$	Dasselbe in Fraktion I usw.
$m_{P(R\mathrm{I})}$	Dasselbe im Rest der Fraktion I usw.
m_F	Massenanteil einer Fraktion; (41).
n	Anzahl Mole in 1 Grundmol eines polymolekularen Stoffes; (7).
n_P	Anzahl Mole vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol eines polymolekularen Stoffes; (1).
P	Polymerisationsgrad.
$\overline{P}$	mittlerer Polymerisationsgrad; (9).
P_{η}	viscosimetrischer Durchschnittswert des Polymerisationsgrades; (10).
P^*	Polymerisationsgrad, bei dem im Mittel die Trennung stattfindet; (26).
$P_{1/2}$	Polymerisationsgrad, bei dem $H(P)$ den halben Wert des Maximums einnimmt.
U	Uneinheitlichkeit; (16), (17), (18), (20).

I. Einleitung.

Schon bei den höheren Paraffinen zeigt es sich, daß Nachbarglieder dieser polymerhomologen Reihe in ihren Eigenschaften so weitgehend übereinstimmen, daß sie nicht oder nur sehr unvollkommen voneinander getrennt werden können. Geht man zu makromolekularen Stoffen über, deren Moleküle aus zahlreichen gleichartigen Bausteinen (Grundmolekülen) zusammengesetzt sind, so verwischen sich noch viel stärker die Unterschiede benachbarter Glieder. Damit hängt es zusammen, daß im makromolekularen Bereich eine große Anzahl von Stoffen nicht in molekular einheitlicher Form vorkommt, sondern, wie STAUDINGER zuerst feststellte[1]), als Gemische Polymerhomologer. Zwar liefert die Natur eine Anzahl von Stoffen,

[1]) H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3022; Z. angew. Chem. **42** (1929) 68; Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. S. 7.

die molekular einheitlich sind[1]), jedoch bestehen alle makromolekularen Stoffe, die synthetisch hergestellt werden, oder die durch Abbau aus Naturstoffen im Laboratorium gewonnen werden (wie z. B. Cellulose, Stärke, Kautschuk usw.), aus einem Gemisch von Komponenten, die als Vertreter der gleichen polymerhomologen Reihe chemisch außerordentlich nahe verwandt sind, sich jedoch in ihrem Molekulargewicht unterscheiden. Kürzlich zeigte HUSEMANN[2]), daß auch ein nativ in Pflanzen vorkommendes Polysaccharid, das Mannan, molekular uneinheitlich ist.

Da diese Uneinheitlichkeit weniger eine Eigenschaft des physikalischen Dispersitätszustandes als eine im makromolekularen Bereich fundamentale chemische Eigenschaft ist, schlug der Verfasser vor, derartige Stoffe nicht als polydispers, sondern als polymolekular zu bezeichnen[3]). Die Polymolekularität ist nicht eine Zustands- sondern eine Stoffeigenschaft[4]).

Es erhob sich darauf die weitere Frage, ob man berechtigt ist, ein derartiges System, wie ein Polymerisat, eine Fraktion oder einen molekular uneinheitlich auftretenden Naturstoff wie das Mannan als polymolekularen Stoff zu bezeichnen, oder ob man hier in exakter Ausdrucksweise nur von einem polymolekularen Gemisch sprechen darf. Wie a. a. O.[5]) ausgeführt wurde, ist es sinnvoll und auch zweckmäßig, ein solches System als polymolekularen Stoff zu bezeichnen. Bedingung hierfür muß es nur sein, daß die statistische Verteilung der Molekulargewichte in einem solchen Stoff einer eindeutigen Funktion gehorcht. Diese eindeutige Funktion ist eine Folge des einheitlichen chemischen oder physikalischen Prozesses, im Verlauf dessen der Stoff entstanden ist. Liegt kein einheitlicher Vorgang der Entstehung des Stoffes zugrunde, handelt es sich beispielsweise um ein Gemisch verschiedener Polymerisate, Fraktionen oder ähnlichem (das künstlich hergestellt sein kann oder auch von Natur aus vorliegen könnte),

---

[1]) Für Proteine wies das THE SVEDBERG nach. Vgl. THE SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. Dresden und Leipzig 1940. E. HUSEMANN (J. prakt. Chem. **155** (1940) 13) wies nach, daß ein natives Polysaccharid, das Xylan, molekular einheitlich ist. [2]) E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **155** (1940) 241. [3]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen VI. [4]) Es ist deshalb auch nicht zweckmäßig, diese Eigenschaft als Heterogenität zu bezeichnen, da man hierunter die Zusammensetzung eines Systems aus mehreren Phasen versteht. Vgl. W. SCHIEBER, Papierfabrikant **1939**, 245; H. STAUDINGER, Melliands Textilber. **1939**, Heft 12, S. 1. [5]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 45.

so wird man den Ausdruck Stoff vermeiden und von einem Gemisch sprechen.

Wegen des engen Zusammenhanges zwischen dem Entstehungsmechanismus eines Stoffes und seiner Verteilungsfunktion, ist die Ermittlung von Verteilungen in makromolekularen Stoffen von besonderem Interesse. Eine Reihe derartiger Bestimmungen wurden mit der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge ausgeführt[1]). Besonders bei Stoffen, deren Molekülgestalt nicht zu sehr von der Kugelform abweicht, ist die Anwendung der Ultrazentrifuge erfolgreich gewesen. Bei Stoffen mit Fadenmolekülen, deren Verhalten in der Ultrazentrifuge komplizierter ist, sind die gewonnenen Resultate noch nicht frei von Widersprüchen[2]).

Andererseits wurde vom Verfasser in den letzten Jahren eine Methode zur Ermittlung von Verteilungsfunktionen ausgearbeitet, die auf der Tatsache beruht, daß sich polymolekulare Stoffe durch fraktionierte Fällung in Anteile verschiedenen Molekulargewichtes zerlegen lassen[3]). Für diese Methode spricht ihre Einfachheit und ihre Unabhängigkeit von größeren technischen Hilfsmitteln. Ihre Resultate sind, wie gezeigt wurde, gut reproduzierbar[4]), so daß mit ihrer Hilfe die Verteilungsfunktionen einer größeren Anzahl natürlicher und synthetischer Stoffe ermittelt werden konnten[5]). Es wäre nun sehr wichtig, die Genauigkeit dieser Methode sowie ihre Fehlergrenzen unter verschiedenen Bedingungen festzustellen. Dieses kann nur geschehen, wenn eine quantitative Theorie des Fraktioniervorganges vorliegt. Nachdem in vorangegangenen Arbeiten die Gesetzmäßigkeiten der Löslichkeit und Fällbarkeit makromolekularer Stoffe weitgehend geklärt werden konnten[6]), ist es jetzt möglich, die Fehlerquellen und die Anwendungsmöglichkeiten der Fraktioniermethode übersichtlich darzustellen.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst noch einmal eine zusammenfassende Darstellung der in den letzten Jahren im Freiburger

[1]) R. SIGNER und H. GROSS, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726; E. O. KRAEMER in THE SVEDBERG, Die Ultrazentrifuge. 1940. S. 293. [2]) Vgl. R. SIGNER und P. TAVEL, Helv. Chim. Acta **21** (1938) 535; E. O. KRAEMER, loc. cit. [3]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen I: G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. [4]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, loc. cit. [5]) Vgl. Abschnitt III dieser Arbeit. [6]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321; (B) **46** (1940) 137; G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105; G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115.

Laboratorium ausgearbeiteten Methode und ihrer wichtigsten Anwendungen gegeben werden (Abschnitt II und III). In den Abschnitten IV und V wird eine quantitative Theorie der Fraktioniermethode entwickelt, auf Grund derer ihr Anwendungsbereich und ihre Fehlerquellen angegeben werden können.

II. Definition der Verteilungsfunktion und ihre Ermittelung durch Fraktionierung; mittleres Molekulargewicht.

Die im folgenden beschriebenen Methoden sind bisher vorwiegend auf hochpolymere Stoffe angewandt worden, d. h. solche, deren Moleküle durch häufige Aneinanderreihung eines und desselben Grundbausteins (Grundmolekül) zustande kommen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Molekülgröße eines solchen Stoffes anstatt durch das Molekulargewicht durch den Polymerisationsgrad auszudrücken, also durch die Anzahl der Grundmoleküle, aus denen ein Makromolekül des Stoffes zusammengesetzt ist. Das bietet den Vorteil, daß man hierbei sehr einfache Beziehungen erhält und ferner unmittelbar die Größen in die Hand bekommt, die bei der Entstehung makromolekularer Stoffe durch Polymerisation, Polykondensation und Abbau maßgebend sind, und von denen aus daher die Reaktionskinetik dieser Vorgänge beherrscht werden kann.

Bei der Aufstellung von Verteilungsfunktionen empfiehlt es sich, nicht mit willkürlichen, von Fall zu Fall wechselnden Maßstäben zu arbeiten (wie es häufig geschieht), sondern die Anteile der verschiedenen Polymerisationsgrade in einem polymolekularen Stoff durch einen einfachen, möglichst willkürfreien und von speziellen Bedingungen unabhängigen Maßstab auszudrücken. Vor allem wäre es unzweckmäßig, diesen von der experimentellen Methode abhängig zu machen, da dann die so wichtige Vergleichsmöglichkeit zwischen den mit verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnissen erschwert wird. Die Auswertung der Versuche sollte im Gegenteil so durchgeführt werden, daß die Verteilung immer in einem theoretisch durchsichtigen, von der Versuchsmethode unabhängigen Maßsystem dargestellt wird. Bei den Arbeiten im Freiburger Laboratorium, die in den letzten Jahren von verschiedenen Problemkreisen aus mit Verteilungsfragen zu tun hatten, haben sich folgende Definitionen als zweckmäßig erwiesen[1]).

[1]) Vgl. besonders G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen I.

Die Verteilungsfunktion wird so aufgestellt, daß man aus ihr erkennt, wieviel Gramm m_P des Polymerisationsgrades P in einem Gramm des Stoffes enthalten sind. Diese Zahl ist offenbar eine Funktion von P. Dividiert man m_P durch das Molekulargewicht, so erhält man eine Zahl, die angibt, wieviel Mole vom Polymerisationsgrad P in 1 g enthalten sind. Dividiert man dagegen m_P durch P, so erhält man eine Größe, die angibt, wieviel Mole vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol der Substanz enthalten sind. Will man das in mancher Hinsicht unbequeme Rechnen mit Molekulargewichten vermeiden, so geht man zweckmäßig von der zuletzt erwähnten Zahl aus.

Sind in 1 Grundmol des Stoffes n_P Mole vom Polymerisationsgrad P enthalten, dann ist n_P eine Funktion h von P,

$$n_P = h(P), \tag{1}$$

die als Häufigkeitsverteilungsfunktion bezeichnet wird. Multipliziert man (1) mit P, so erhält man gemäß den obigen Ausführungen die Zahl m_P, die angibt, wieviel Gramm vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Ausgangsstoffes enthalten sind:

$$m_P = P h(P) \equiv H(P). \tag{2}$$

Die Funktion $H(P)$ wird als Massenverteilungsfunktion bezeichnet. Bei den folgenden Betrachtungen soll hauptsächlich von dieser ausgegangen werden.

Bei der Behandlung von Stoffen mit sehr hohen Molekulargewichten (bzw. Polymerisationsgraden) vereinfacht es die Rechnungen, wenn man den Polymerisationsgrad als stetig veränderliche Größe auffaßt. Es ist dann dn die Anzahl Mole, deren Polymerisationsgrad zwischen P und $P + dP$ liegt. Die differentiale Form der Häufigkeitsverteilungsfunktion ist demnach

$$dn = h(P)dP. \tag{3}$$

Entsprechend ist die Massenverteilungsfunktion

$$dm = P h(P)dP \equiv H(P)dP. \tag{4}$$

Die Funktion h ist, solange $P \gg 1$ ist, in den Gleichungen (1) und (3) identisch, wie aus folgendem hervorgeht. Setzen wir $dP = 1$, so ist dn die Molzahl eines bestimmten Polymerisationsgrades, also gemäß obiger Definition gleich n_P. In diesem Fall geht also (3) in (1) über. Ist allerdings nicht mehr $P \gg 1$, so ist die Funktion h in (1) und (3) nicht mehr genau übereinstimmend. Bei kleinen Polymerisationsgraden verlieren daher Beziehungen, die sich aus (3)

und (4) ableiten, ihre exakte Gültigkeit. Die Anwendbarkeit der stetigen Betrachtungsweise ist also auf das eigentlich makromolekulare Gebiet beschränkt. Man kann sagen, daß die Gleichungen (3) und (4) ohne Bedenken verwendet werden dürfen, wenn der kleinste im Gemisch vorhandene Polymerisationsgrad, der noch von Interesse ist, nicht kleiner als 10 ist.

Integriert man Gleichung (4) von 0 bis P, so erhält man

$$\int_0^P dm = \int_0^P H(P)\,dP \equiv I(P). \tag{5}$$

Diese als integrale Verteilungsfunktion bezeichnete Funktion gibt an, wie groß die Masse aller Komponenten mit Polymerisationsgraden von 1 bis P in 1 g Substanz ist. Da man von 1 g Substanz ausgeht, ist speziell[1])

$$\int_0^P H(P)\,dP = 1. \tag{6}$$

Die Integralfunktion (5) dient dazu, aus einer Reihe von Fraktionen, in die man einen polymolekularen Stoff zerlegt hat, seine Verteilungsfunktion zu ermitteln. Hierbei geht man folgendermaßen vor. Man numeriert die Fraktionen von 1 bis n, angefangen mit derjenigen, die den niedersten Polymerisationsgrad hat. Da Fraktionen ziemlich symmetrisch um ihren mittleren Polymerisationsgrad aufgebaut sind (vgl. Abb. 4 bis 9), so kann man mit guter Näherung annehmen, daß die halbe Masse der Fraktion einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als P_n hat, wobei P_n der mittlere Polymerisationsgrad der n-ten Fraktion ist. Summieren wir daher die Masse der Fraktionen von 1 bis $n-1$ und zählen die Hälfte der n-ten Fraktion hinzu, so erhalten wir den zu P_n gehörenden Wert der integralen Verteilungsfunktion (vgl. Tabelle und Abb. 1). Man erhält so für jede Fraktion einen Punkt der Integralfunktion (5).

Der Differentialquotient der so erhaltenen Funktion ist zufolge (5) unmittelbar gleich dem Wert für $H(P)$, also gleich der Massenverteilungsfunktion (2) bzw. (4). Dividiert man diesen Differentialquotienten punktweise durch P, so erhält man zufolge (2) die Häufigkeitsverteilungsfunktion h.

[1]) Gleichung (6) dient besonders dazu, bei der Aufstellung von Verteilungsfunktionen eine zunächst oft unbestimmt gelassene Konstante zu bestimmen. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127; (B) **43** (1939) 25.

Tabelle 1. Fraktionierung eines Polystyrols.

Fraktion	%	$I(P) \cdot 10^2$	P
1	2·5	1·25	153
2	2·0	3·5	335
3	8·3	8·65	400
4	5·6	15·6	565
5	5·2	21·0	620
6	13·3	30·25	710
7	7·5	39·65	910
8	12·8	50·8	990
9	13·6	64·0	1280
10	5·5	73·55	1390
11	19·6	86·2	1760
12	4·1	97·95	2480

In Tabelle 1 und Abb. 1 ist dieses Verfahren an einem bestimmten Beispiel dargestellt[1]). Es handelt sich hierbei um ein Polymerisat von Polystyrol, das in 12 Fraktionen zerlegt wurde[1]). In der zweiten Spalte sind die Mengenanteile, in der vierten Spalte die mittleren Polymerisationsgrade der einzelnen Fraktionen angegeben. Die dritte Spalte enthält den zu jeder Fraktion gehörenden Wert der integralen Verteilungsfunktion. Diese Punkte sind in der Abb. 1 als Kurve I dargestellt.

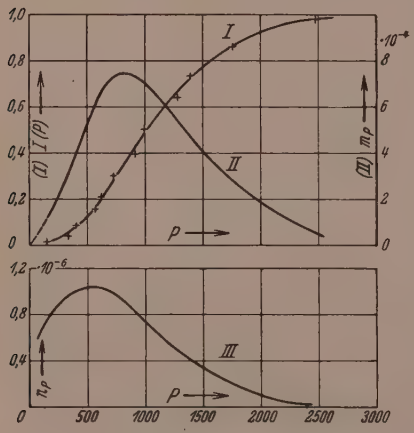


Abb. 1. Fraktionierung eines Polymerisates von Polystyrol. *I* Integrale Verteilungsfunktion; *II* Massenverteilungsfunktion; *III* Häufigkeitsverteilungsfunktion (vgl. Tabelle 1).

Kurve II in Abb. 1 ist die Massenverteilungsfunktion, die durch graphische Differenzierung (Bestimmung der Neigung) der Kurve I erhalten wurde. Diese Kurve gibt also an, wieviel Gramm von den in der Abszisse aufgetragenen Polymerisationsgraden in 1 g Ausgangsmaterial enthalten sind. Dividiert man diese Kurve punktweise durch den Polymerisationsgrad, so erhält man Kurve III, die Häufigkeitsverteilungsfunktion. Das Maximum dieser Kurve ist gegenüber dem der Massenverteilungsfunktion ver-

[1]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47.

schoben. Das ist bei sehr uneinheitlichen Stoffen immer der Fall. Je einheitlicher der Stoff ist, um so genauer fallen die Maxima der Häufigkeits- und der Massenverteilungsfunktion zusammen.

Bestimmt man mit verschiedenen experimentellen Methoden das Durchschnittsmolekulargewicht eines polymolekularen Stoffes, so erhält man vielfach Werte, die nicht miteinander übereinstimmen. So ist das viscosimetrische, nach STAUDINGER bestimmte Molekulargewicht höher als das osmotisch oder durch Endgruppenbestimmung ermittelte. Die Differenz der Durchschnittswerte ist um so größer, je uneinheitlicher der Stoff ist. Wieder einen anderen Durchschnittswert erhält man in der Ultrazentrifuge usw. Um die Willkürlichkeiten dieser verschiedenen Durchschnittswerte zu vermeiden, erweist es sich als zweckmäßig, einen dieser Werte als „mittleres Molekulargewicht" aus den verschiedenen Möglichkeiten herauszuheben, und die Auswertung der Molekulargewichtsbestimmungen jeweils so vorzunehmen, daß dieses mittlere Molekulargewicht bestimmt wird.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde für diesen Wert folgende Definition vorgeschlagen: Das mittlere Molekulargewicht ist die Zahl, durch die eine gegebene Menge des Stoffes (in Gramm) dividiert werden muß, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten. Den mittleren Polymerisationsgrad erhält man, indem man das mittlere Molekulargewicht durch das Molekulargewicht des Grundmoleküls dividiert. Dieser Wert für das mittlere Molekulargewicht ist identisch mit dem, den man durch Messung des osmotischen Druckes oder durch Endgruppenbestimmung erhält. Er steht in enger Beziehung zur Häufigkeitsverteilungsfunktion.

Durch Integration der Häufigkeitsverteilungsfunktion (3) erhält man die Molzahl n aller in einem Grundmol vorhandenen Moleküle

$$n = \int_0^\infty h(P)\, dP. \qquad (7)$$

Bezeichnen wir das Molekulargewicht des Grundmoleküls mit M', so ist, gemäß der oben gegebenen Definition des mittleren Molekulargewichtes M, die Anzahl der in 1 Grundmol enthaltenen Mole polymerer Substanz

$$n = M'/\overline{M},$$

also nach (7) und (8)

$$\overline{M} = \frac{M'}{n} = \frac{M'}{\int_0^\infty h(P)\, dP}. \qquad (8)$$

[1]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen 1.

Der mittlere Polymerisationsgrad ist dann

$$\overline{P} = 1 / \int_0^\infty h(P)\, dP. \tag{9}$$

Der viscosimetrische Polymerisationsgrad ist bei uneinheitlichen Stoffen, wie früher gezeigt wurde[1]),

$$P_\eta = \int_0^\infty P^2 h(P)\, dP. \tag{10}$$

Bei molekular einheitlichen Stoffen sind die nach (9) für P und nach (10) für P_η ermittelten Werte übereinstimmend. Bei polymolekularen Stoffen ist stets $P_\eta > \overline{P}$[2]).

Eine Systematik der verschiedenen Durchschnittswerte ist von Lansing und Kraemer[3]) entwickelt worden. Diese Autoren unterscheiden drei Durchschnittswerte, die sie als number average (Zahlendurchschnitt), weight average (Gewichtsdurchschnitt) und Z-average (Z-Durchschnitt) bezeichnen. Der Zahlendurchschnitt ist identisch mit dem oben definierten mittleren Molekulargewicht, der Gewichtsdurchschnitt mit dem durchschnittlichen viscosimetrischen Molekulargewicht. Der Z-Durchschnitt tritt bei Messungen mit der Ultrazentrifuge auf. Bei der Übersetzung des Kraemerschen Artikels in dem Buch „Die Ultrazentrifuge" von The Svedberg[4]) ist „average" leider mit „Mittel" übersetzt worden. Man sollte jedoch meines Erachtens den Ausdruck mittleres Molekulargewicht nur für einen bestimmten und eindeutig definierten Wert vorbehalten, da man nur dann die Stoffe durch Stoffkonstanten kennzeichnen kann, die unabhängig von der experimentellen Methode sind, mit der sie gemessen wurden. Experimentell gemessene Werte, die nicht mit dem oben definierten Mittelwert übereinstimmen, sollte man als Durchschnittswerte bezeichnen. Es sei noch erwähnt, daß bei allen reaktionskinetischen und thermodynamischen Fragen das mittlere Molekulargewicht eine Rolle spielt[5]), während die anderen Durch-

[1]) G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen I. [2]) W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439. [3]) W. D. Lansing und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1369; sowie der Artikel von E. O. Kraemer in Die Ultrazentrifuge von The Svedberg (loc. cit.). [4]) The Svedberg, loc. cit. [5]) Vgl. bezüglich Kinetik der Polymerisationsreaktionen: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **43** (1939) 25; G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47; Polykondensationen: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127; Kinetik von Abbaureaktionen: G. V. Schulz und H. J. Löhmann, J. prakt. Chem., erscheint demnächst.

schnittswerte zwar bei Molekulargewichtsbestimmungen berücksichtigt werden müssen, jedoch keine darüber hinausgehende theoretische Bedeutung haben.

III. Verschiedene empirisch ermittelte Verteilungsfunktionen; Maß der Uneinheitlichkeit

Auf Grund der bisherigen experimentellen Untersuchungen kann man die Verteilungsfunktionen in zwei Gruppen einteilen, die im folgenden besprochen werden. Wir werden dabei den Erörterungen die Massenverteilungsfunktion zugrunde legen, da an dieser alle wesentlichen Eigenschaften einer gegebenen Verteilung erkennbar sind.

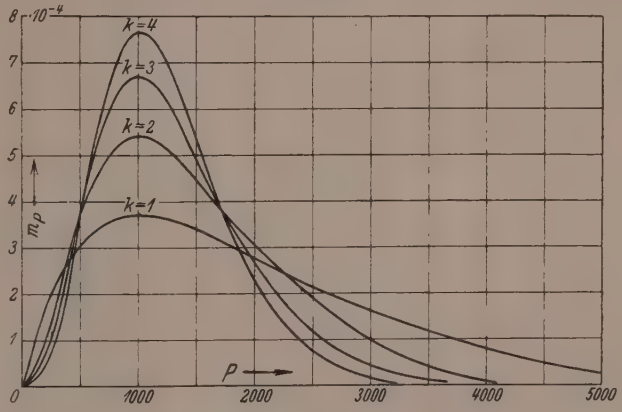


Abb. 2. Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (11).

Die eine Gruppe von Verteilungen läßt sich durch Kurventypen, wie sie in Abb. 2 dargestellt sind, wiedergeben. Sie zeichnen sich durch ein asymmetrisch nach kleinen Polymerisationsgraden hin verschobenes Maximum aus[1]). Sie gehorchen der Gleichung

$$m_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P. \qquad (11)$$

Die Konstanten k und α hängen mit reaktionskinetischen Größen zusammen, die bei der Entstehung des betreffenden Stoffes wirksam sind. Je größer die Zahl k ist, um so einheitlicher ist der Stoff, wie unmittelbar aus einer Betrachtung der Abb. 2 hervorgeht.

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 25.

Derartige Verteilungen wurden an Polymerisaten erhalten, und zwar mit $k=1$ bei Polyisobutylen[1]), mit $k=2$ bei Polystyrol[2]) und mit $k \cong 3$ bei Polymethacrylsäureester[3]). Stellt man durch Polykondensationsprozesse hochpolymere Produkte her, so erhält man Verteilungen, die annähernd durch Gleichung (11) mit $k=1$ wiedergegeben werden können[4]). Auch für einen Naturstoff, das Mannan, fand E. Husemann[5]) eine Verteilung dieses Typus.

Wird ein Stoff mit sehr großen (praktisch unendlich großen) Molekülen stark abgebaut, so entsteht, wie W. Kuhn[6]) berechnete, eine Verteilung, die in der oben beschriebenen Darstellungsweise durch

$$n_P = a^2(1-a)^P \tag{12}$$

wiedergegeben werden kann. Hierbei ist a der Bruchteil der aufgespaltenen Bindungen. Aus (12) folgt unter Berücksichtigung des im vorigen Abschnitt Gesagten für die Massenverteilungsfunktion

$$m_P = Pa^2(1-a)^P, \tag{13}$$

eine Gleichung, deren Kurvenverlauf durch Abb. 2 (mit $k=1$) wiedergegeben werden kann. Verteilungen, die Gleichung (13) gehorchen, sind im allgemeinen dann zu erwarten, wenn ein makromolekularer Stoff stark abgebaut wird (d. h. so, daß das ursprüngliche Molekulargewicht groß gegen das nach dem Abbau vorliegende ist), und wenn ferner für alle im Molekül vorhandenen Bindungen die Spaltungswahrscheinlichkeit gleich groß ist.

Für Stoffe, die unter definierten Bedingungen abgebaut worden sind, sind die entsprechenden Verteilungen noch nicht experimentell bestimmt worden. Interessanterweise bekommt man für die Gelatine eine Verteilungskurve, die recht gut der Gleichung (13) gehorcht[7]). Bei der Herstellung der Gelatine werden nach Küntzel[8]) die wahrscheinlich außerordentlich langen Hauptvalenzketten des Kollagens hydrolytisch abgebaut, so daß die bei der Ableitung von (13) gemachten Voraussetzungen besonders gut zutreffen.

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. [2]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. [3]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, erscheint demnächst in J. prakt. Chem. [4]) P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1877; G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127. [5]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155** (1940) 241. [6]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503. [7]) Man erhält die Verteilung durch Auswertung der Tabelle 3 in W. D. Lansing und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1369. [8]) A. Küntzel und H. Koepff, Collegium **9** (1938) 433.

Eine andere Gruppe von Verteilungen ist weniger uneinheitlich als die soeben beschriebenen. Diese lassen sich meist mit befriedigender Genauigkeit durch Gausssche Fehlerkurven darstellen. Zwei solche Kurven sind in Abb. 3 aufgezeichnet. Es handelt sich um oxydativ in der Faser abgebaute Cellulosen, deren Verteilung durch Fraktionierung der Nitrate ermittelt wurde[1]). — Ferner lassen sich fraktionierte Produkte durch Gausssche Kurven gut darstellen[2]).

Die Massenverteilungsfunktion läßt sich in solchen Fällen durch die Gleichung

$$m_P = m_{\max} e^{-\pi m_{\max}^2 (P - P_{\max})^2} \tag{14}$$

wiedergegeben, in der $P_{\max}$ der Polymerisationsgrad, an dem das Maximum der Kurve liegt, und $m_{\max}$ der zugehörige Funktionswert ist. Die gestrichelten Kurven in Abb. 3 sind nach (14) ausgerechnet,

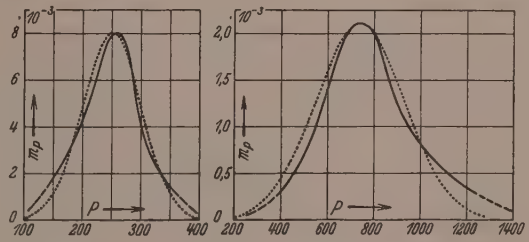


Abb. 3. Massenverteilungskurven zweier oxydativ in der Faser abgebauter Cellulosen.

——— experimentell ermittelte Kurven; ····· nach Gleichung (14) berechnet.

was, wie man sieht, den Kurvenverlauf ziemlich gut wiedergibt. Integration von (14) über sämtliche Polymerisationsgrade ergibt, wie man sich leicht überzeugt, den Wert Eins.

Für das Folgende ist es wichtig, $m_{\max}$ mit der Halbwertsbreite der Gauss-Kurven in Beziehung zu setzen. Bezeichnen wir den Polymerisationsgrad, bei dem m_P den halben Wert von $m_{\max}$ annimmt, mit $P_{1/2}$, so ist

$$\frac{1}{2} m_{\max} = m_{\max} e^{-\pi m_{\max}^2 (P_{1/2} - P_{\max})^2},$$

$$\ln 2 = \pi m_{\max}^2 (P_{1/2} - P_{\max})^2,$$

$$m_{\max} = \frac{0{\cdot}469}{P_{1/2} - P_{\max}}.$$

[1]) G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen I sowie bisher unveröffentlichte gemeinsam mit B. Jirgensons ausgeführte Messungen. [2]) R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726; G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; **46** (1940) 137.

Bei nicht ganz symmetrischen Kurven ist es vorteilhaft, als Halbwertsbreite die halbe Differenz der oberhalb und unterhalb von P_{max} liegenden $P_{1/2}$-Werte ($P'_{1/2}$ und $P''_{1/2}$) zur Charakterisierung zu verwenden. Dann ist

$$m_{max} = \frac{0{\cdot}938}{P'_{1/2} - P''_{1/2}}. \tag{15}$$

Im folgenden sollen die Funktionen (11) und (14) den Betrachtungen zugrunde gelegt werden. Theoretisch sind natürlich noch unendlich viele andere Funktionen vorhanden, mit Hilfe derer man mit mehr oder weniger großer Näherung die empirisch gefundenen Verteilungskurven wiedergeben kann. Um die Genauigkeit und die Fehlerquellen der Fraktioniermethode zur Ermittlung der Verteilungsfunktionen abzuschätzen, genügen indessen die hier verwendeten Funktionen. Andere als diese, die die gleiche Einheitlichkeit haben, lassen sich mit der gleichen Genauigkeit durch Fraktionierung ermitteln.

Von Hosemann[1]) sowie von Kraemer[2]) wurden sehr anpassungsfähige Funktionen vorgeschlagen, durch die es möglich sein soll, sämtliche vorkommende Verteilungen mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Die vorgeschlagenen Funktionen sind in ihrem Kurvenbild denen von Gleichung (11) ähnlich, jedoch kann man durch sie nur sehr schlecht die Verteilungen von den in Abb. 3 dargestellten Cellulosen oder von Fraktionen wiedergeben (vgl. Abschnitt IV. V). Solche universelle Gleichungen erscheinen mir auch aus grundsätzlichen Erwägungen heraus nicht als sehr zweckmäßig. Mit der Aufstellung einer empirischen Kurve sind nicht alle Probleme, die mit der Verteilung zusammenhängen, gelöst, sondern das eigentliche Ziel der Untersuchung besteht darin, die Vorgänge aufzuklären, die zum Zustandekommen der in jedem einzelnen Fall gefundenen Verteilungskurve führen. Da ganz verschiedenartige Vorgänge an der Entstehung polymolekularer Stoffe beteiligt sind, muß man auch von vornherein mit verschiedenartigen Funktionen rechnen.

Es ist für manche Zwecke wertvoll, ein allgemein anwendbares Maß für die Uneinheitlichkeit eines polymolekularen Stoffes zu besitzen. Gäbe es eine Funktion, mit der man sämtliche vorkommenden Verteilungen erfassen könnte, so brauchte man nur einen Parameter dieser Funktion als Maß der Uneinheitlichkeit zu verwenden[3]). Da dieses jedoch aus den oben erwähnten Gründen nicht ohne weiteres

[1]) R. Hosemann, Z. Physik **113** (1939) 751. [2]) E. O. Kraemer, loc. cit.
[3]) So macht es E. O. Kraemer, loc. cit.

möglich ist, muß man ein vom speziellen Funktionstyp unabhängiges Maß einführen.

Es liegt nahe, das Verhältnis des viscosimetrischen zum mittleren Polymerisationsgrad als Maß der Uneinheitlichkeit zu verwenden (bzw. in der Ausdrucksweise KRAEMERS das Verhältnis des Gewichtsdurchschnitts zum Zahlendurchschnitt), da dieses mit wachsender Uneinheitlichkeit größer wird. Nach diesem Maßstab hätte ein einheitlicher Stoff die Uneinheitlichkeit Eins. Günstiger ist es, von diesem Quotienten noch die Zahl Eins abzuziehen, da dann ein einheitlicher Stoff die Uneinheitlichkeit Null erhält [1]). Die Uneinheitlichkeit ist dann

$$U = \frac{P_\eta}{\bar{P}} - 1 \tag{16a}$$

und nach Einsetzen von (9) und (10)

$$U = \int_0^\infty h(P)\,dP \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP - 1. \tag{16b}$$

Für Verteilungen, die Gleichung (11) gehorchen, ist, wie früher gezeigt wurde [2]),

$$U = 1/k. \tag{17}$$

Für GAUSSsche Kurven gilt [3])

$$U = \frac{1}{2\pi\,(h_{\max} P_{\max}^2)^2}. \tag{18}$$

Hierin ist $h_{\max}$ das Maximum der Häufigkeitsverteilungsfunktion, das gegenüber dem der Massenverteilungsfunktion etwas in Richtung kleinerer Polymerisationsgrade verschoben ist. Diese Abweichung fällt allerdings nur ins Gewicht, wenn der Stoff sehr uneinheitlich ist. Ist die Uneinheitlichkeit nicht sehr groß (z. B. bei GAUSS-Kurven mit Halbwertsbreiten von $\pm 20\,\%$ und darunter), so kann man mit genügender Näherung setzen

$$m_{\max} = h_{\max} P_{\max},$$

und erhält dann an Stelle von (18)

$$U = \frac{1}{2\pi\,(m_{\max} P_{\max})^2}. \tag{19}$$

Ersetzt man hierin $m_{\max}$ nach (15), so ergibt sich

$$U = 0{\cdot}181 \left(\frac{P'_{1/2} - P''_{1/2}}{P_{\max}} \right)^2, \tag{20}$$

wodurch eine Beziehung zwischen der nach (16) definierten Uneinheitlichkeit und der Halbwertsbreite hergestellt ist.

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 25. [2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 25. [3]) G. V. SCHULZ, Molekulargewichtsbestimmungen VII.

IV. Theorie der Fraktionierung.

a) Genaue Berechnung.

Zerlegt man einen Stoff in Fraktionen, um seine Verteilungsfunktion zu ermitteln, so muß die Fraktionierung folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Fraktionierung soll so scharf wie möglich sein, d. h. Nachbarfraktionen sollen sich so wenig wie möglich überschneiden.

2. Die Fraktionierung soll möglichst homogen sein, d. h. Nachbarfraktionen sollen sich nicht zu stark in ihrer Größe unterscheiden.

3. Die Fraktionen sollen sich über einen möglichst großen Bereich von Polymerisationsgraden erstrecken, denn man kann die Verteilungsfunktion ohne Extrapolation nur in dem Bereich ermitteln, der zwischen den mittleren Polymerisationsgraden der niedersten und der höchsten Fraktion liegt.

Um diesen Bedingungen möglichst nahezukommen, wurden folgende Verfahren angewandt. Kam es nur auf eine orientierende Messung an, so wurde jede Fraktion nur einmal gefällt. Es wurde hierbei so viel Lösungsmittel zugegeben, bis die erste Fraktion ausfiel. Nach deren Abtrennung wurde weiter Lösungsmittel zugegeben, bis die zweite Fraktion ausfiel usw. Nach dieser Methode ist die Fraktionierung nicht sehr wirksam. Sie liefert, wie die Berechnungen des nächsten Abschnittes zeigen — besonders bei Stoffen, die verhältnismäßig einheitlich sind —, nur den mittleren Teil der Verteilungskurve.

Eine schärfere Fraktionierung erreicht man, wenn man jede Fraktion zweimal ausfällt[1]). Das geschieht folgendermaßen. Man gibt wieder so viel Lösungsmittel zu, bis die erste Fraktion ausfällt. Diese löst man nach ihrer Abtrennung noch einmal auf und fällt einen Teil von ihr aus. Diese nun zweimal gefällte Fraktion sei als Fraktion I′ bezeichnet. Den Rest gibt man in die Masse zurück. Aus den so vereinigten Resten fällt man wieder eine oberste Fraktion aus, löst diese noch einmal und fällt dann aus ihr wiederum den obersten Teil aus. So erhält man Fraktion II′ usw. Bei dieser Art der Fraktionierung ergeben sich zwei Vorteile. Erstens erhält man für die Fraktion I′ einen wesentlich höheren Polymerisationsgrad, als wenn man nur einmal fraktioniert, so daß Bedingung (3) besser erfüllt ist.

[1]) G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen I; G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47.

Zweitens ist die Trennung sehr viel schärfer (Bedingung (1)). Im nächsten Abschnitt wird übrigens gezeigt, daß es im allgemeinen genügt, nur die obersten Fraktionen in dieser Weise zu fällen. Für die mittleren und untersten Fraktionen genügt eine einfache Fällung.

Vielfach werden Fraktionierungen in der Weise ausgeführt, daß man den Stoff zunächst in wenige Hauptfraktionen zerlegt und jede von diesen noch einmal in Unterfraktionen aufteilt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie es erlaubt, einen Stoff in kürzerer Zeit durchzufraktionieren als mit der von uns angewandten Methode (wir brauchten bei sehr uneinheitlichen Stoffen 2 bis 3 Wochen). Jedoch hat die Methode den Nachteil, daß die mit ihr gewonnenen Fraktionen sehr unübersichtlich zusammenhängen, so daß man nur ein sehr ungenaues Bild der Verteilungsfunktion erhält.

Um im folgenden die Zusammensetzung von Fraktionen zu berechnen, soll von der Massenverteilungsfunktion ausgegangen werden. Die Ableitungen fußen auf einer vorangegangenen Arbeit, in der die Grundlagen der Fraktionierung untersucht wurden[1]).

Sei in dem zu untersuchenden Stoff $m_{P(O)}$ g vom Polymerisationsgrad P in 1 g Ausgangssubstanz vorhanden. Durch Zugabe von Fällungsmittel wird eine erste Fraktion ausgeschieden. Dann sei die Menge vom Polymerisationsgrad P, die in diese Fraktion geht mit $m_{P(I)}$, der Rest mit $m_{P(RI)}$ bezeichnet. Es ist also

$$m_{P(O)} = m_{P(I)} + m_{P(RI)} = H(P). \tag{21}$$

$H(P)$ ist die Massenverteilungsfunktion der Ausgangssubstanz. Wie in der erwähnten vorangegangenen Arbeit nachgewiesen wurde, ist

$$m_{P(I)} = m_{P(O)} \frac{\vartheta_I}{1+\vartheta_I} = H(P) \frac{\vartheta_I}{1+\vartheta_I}, \tag{22}$$

und

$$m_{P(RI)} = m_{P(O)} \frac{1}{1+\vartheta_I} = H(P) \frac{1}{1+\vartheta_I}, \tag{23}$$

wobei

$$\vartheta_I = \frac{1}{\varphi} e^{P\varepsilon_l} \tag{24}$$

ist. Also auch ϑ_I hängt vom Polymerisationsgrad ab.

Die Größe ε_l ist eine Funktion der Temperatur und der Differenz der potentiellen Energie für 1 Grundmol der Substanz im Bodenkörper und in der Lösung. Sie hängt von der Menge des Fällungs-

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 137. Es sei noch erwähnt, daß den hier gegebenen Ableitungen die auf Grund von Löslichkeitsversuchen aufgestellte Näherungsgleichung zugrunde gelegt wurde. Vgl. G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105.

mittels ab, das sich in der Lösung befindet. Diese Abhängigkeit kann man in den meisten Fällen durch die lineare Beziehung

$$\varepsilon_t = k_1 + k_2 \gamma$$

wiedergeben, in der bei einer bestimmten Temperatur k_1 und k_2 Konstanten und γ die Konzentration des Fällungsmittels in der Lösung sind. Ferner ist

$$\varphi = \frac{\lambda v_2}{v_1}, \tag{25}$$

worin v_2 das Volumen der Lösung, v_1 das des Niederschlages und λ ein empirischer Aktivitätsfaktor in der Größenordnung 1 bis 10^2 ist. Fällt man aus 1%igen Lösungen aus, so ist v_2/v_1 in der Größenordnung 10^2, also φ in der Größenordnung 10^2 bis 10^4. Bei Konzentrationen von etwa 0·1% nimmt φ um etwa eine Größenordnung zu, da v_1, wie Versuche ergaben, von der Konzentration in der Lösung weitgehend unabhängig ist. Der Aktivitätsfaktor λ hängt nicht vom Polymerisationsgrad, sondern hauptsächlich von der Menge des Fällungsmittels ab, ist also bei der Herstellung einer Fraktion für alle Polymerisationsgrade gleich.

Die Größen ε_t und φ stehen in engem Zusammenhang mit dem Polymerisationsgrad P^*, bei dem im Mittel die Trennung stattfindet[1]):

$$\varepsilon_t = \frac{\ln \varphi}{P^*}. \tag{26}$$

Diese Beziehung wird bei den Berechnungen des nächsten Abschnittes gebraucht werden.

Wie oben beschrieben, gewinnt man die zweite Fraktion dadurch, daß man aus dem Rest der ersten Fraktion durch Zugabe von weiterem Fällungsmittel wieder eine Fraktion ausfällt. In dieser Fraktion ist die Menge vom Polymerisationsgrad P offenbar

$$m_{P(\mathrm{II})} = m_{P(R\mathrm{I})} \frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}, \tag{27}$$

wobei analog zu (24)

$$\vartheta_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\varphi_{\mathrm{II}}} e^{P \varepsilon_{t(\mathrm{II})}}$$

ist. Aus (23) und (27) folgt

$$m_{P(\mathrm{II})} = H(P) \frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}} \frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}. \tag{28}$$

Andererseits gilt für den Rest der zweiten Fraktion

$$m_{P(R\mathrm{II})} = H(P) \frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}} \frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}. \tag{29}$$

[1]) Dieser Polymerisationsgrad wird im Verhältnis 1 : 1 aufgeteilt. Daher gehen die höheren Polymerisationsgrade vorwiegend in die ausgefällte Fraktion, die niederen vorwiegend in den in Lösung bleibenden Rest.

In Fortführung dieser Überlegungen gilt für die dritte Fraktion

$$m_{P(\mathrm{III})} = H(P)\,\frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\,\frac{1}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}\,\frac{\vartheta_{\mathrm{III}}}{1+\vartheta_{\mathrm{III}}} \tag{30}$$

usw. So kann man durch fortgesetzte Multiplikation der ursprünglichen Verteilungsfunktion mit den Faktoren $1/(1+\vartheta)$ bzw. $\vartheta/(1+\vartheta)$ die Reihe der Fraktionen, in die man einen Stoff zerlegt, erhalten.

In den Abbildungen des nächsten Abschnittes sind derartige Fraktionierungen graphisch aufgetragen. Beispielsweise ist in Abb. 4A die Zerlegung eines Stoffes, dessen Verteilung der von Abb. 2 (mit $k=2$) entspricht, in 8 Fraktionen dargestellt. Für die Berechnung von ϑ wurde $\varphi = 10^3$ gesetzt und ε_t entsprechend (26) so gewählt, daß P^* der Reihe nach die Werte 1200, 1000, 800, 600, 450, 300 und 200 annahm. Wie man sieht, überschneiden sich die Fraktionen ziemlich stark. Die Folgerungen hieraus werden im nächsten Abschnitt besprochen.

Fällt man in der oben beschriebenen Weise jede Fraktion zweimal, so kann man das in der hier benutzten Schreibweise folgendermaßen formulieren. Es ist die durch (22) dargestellte Verteilung der Fraktion I noch einmal mit einem entsprechenden Faktor zu multiplizieren:

$$m_{P(\mathrm{I}')} = H(P)\,\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\,\frac{\vartheta'_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta'_{\mathrm{I}}}, \tag{31}$$

worin jetzt $m_{P(\mathrm{I})}$ die Menge vom Polymerisationsgrad P ist, die in die zweimal gefällte Fraktion I′ geht, ϑ' das bei der zweiten Fällung angewandte Trennungsverhältnis.

Um die folgenden Rechnungen zu vereinfachen, sollen die Bedingungen so gewählt werden, daß ϑ und ϑ' bei der ersten und zweiten Fällung die gleichen Werte haben. Dann ist $\vartheta_{\mathrm{I}} = \vartheta'_{\mathrm{I}}$ und wir erhalten

$$m_{P(\mathrm{I}')} = H(P)\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\right)^2. \tag{32}$$

Der Rest hat dann die Verteilung

$$m_{P(R\mathrm{I}')} = H(P)\left[1-\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\right)^2\right]. \tag{33}$$

Für die zweite Fraktion gilt ganz entsprechend

$$m_{P(\mathrm{II}')} = m_{P(R\mathrm{I}')}\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}\right)^2,$$

$$m_{P(\mathrm{II}')} = H(P)\left[1-\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{I}}}{1+\vartheta_{\mathrm{I}}}\right)^2\right]\left(\frac{\vartheta_{\mathrm{II}}}{1+\vartheta_{\mathrm{II}}}\right)^2. \tag{34}$$

Allgemein gilt für die N-te Fraktion

$$m_{P(N')} = m_{P(RN'-1)}\left(\frac{\vartheta_N}{1+\vartheta_N}\right)^2. \tag{35}$$

Nach (31) bis (35) kann man sich die Verteilungskurven der Fraktionenreihe, in die ein Stoff durch je zweimalige Fällung zerlegt ist, ausrechnen. Abb. 4B zeigt die in dieser Weise ausgerechnete Fraktionierung des gleichen Polymerisates, das in Abb. 4A durch je einmalige Fällung zerlegt wurde. Die ε_t-Werte waren bei beiden Fraktionierungen die gleichen. Man sieht, daß sich bei zweimaliger Fällung die Fraktionen sehr viel weniger überschneiden, die Fraktionierung also wesentlich schärfer ist.

Um jetzt nachzuprüfen, mit welcher Genauigkeit aus einer derartigen Fraktionenreihe in der im Abschnitt II beschriebenen Weise die Verteilung des Ausgangsproduktes ermittelt werden kann, ist es nötig, für jede Fraktion den mittleren Polymerisationsgrad auszurechnen sowie ihren prozentualen Anteil am Ausgangsprodukt.

Den Mengenanteil m_I der ersten Fraktion erhält man durch Integration von (22) über sämtliche Polymerisationsgrade

$$m_\mathrm{I} = \int_0^\infty H(P) \frac{\vartheta_\mathrm{I}}{1+\vartheta_\mathrm{I}} dP, \tag{36}$$

Der Mengenanteil der zweiten Fraktion ist dann

$$m_\mathrm{II} = \int_0^\infty H(P) \frac{1}{1+\vartheta_\mathrm{I}} \frac{\vartheta_\mathrm{II}}{1+\vartheta_\mathrm{II}} dP \text{ usw.} \tag{37}$$

Um die Zahl der Mole zu erhalten, die in die erste Fraktion gehen, muß man von der Funktion h ausgehen. Die Molzahl der ersten Fraktion ist

$$n_\mathrm{I} = \int_0^\infty h(P) \frac{\vartheta_\mathrm{I}}{1+\vartheta_\mathrm{I}} dP. \tag{38}$$

Der mittlere Polymerisationsgrad der ersten Fraktion ist entsprechend der im Abschnitt II gegebenen Definition[1])

$$\overline{P}_\mathrm{I} = \frac{m_\mathrm{I}}{n_\mathrm{I}} = \frac{\int_0^\infty H(P) \frac{\vartheta_\mathrm{I}}{1+\vartheta_\mathrm{I}} dP}{\int_0^\infty h(P) \frac{\vartheta_\mathrm{I}}{1+\vartheta_\mathrm{I}} dP}, \tag{39}$$

und entsprechende Ausdrücke gelten für die weiteren Fraktionen. Wird jede Fraktion durch zweimalige Fällung erhalten, so sind die Quotienten, die ϑ enthalten, entsprechend den Gleichungen (32) bis (35) ins Quadrat zu erheben.

[1]) Man beachte, daß die Funktion h auf 1 Grundmol, jedoch H auf 1 g bezogen ist.

b) Näherungsverfahren.

Die Gleichungen (36) bis (39) und noch mehr die für die weiteren Fraktionen abgeleiteten Gleichungen führen, wenn man die entsprechenden Ausdrücke für h, H und ϑ einsetzt, bei der Integration zu außerordentlich komplizierten und schwer zu handhabenden Ausdrücken. Deshalb soll bei den Auswertungen im nächsten Abschnitt ein vereinfachtes halbgraphisches Verfahren angewandt werden. Wir gehen dabei von der Tatsache aus, daß die Molekulargewichtsverteilung in einer Fraktion mit guter Näherung als Gausssche Kurve aufgefaßt werden kann. In diesem Fall kann man den Polymerisationsgrad, bei dem die Kurve ihren Maximalwert hat, als mittleren Polymerisationsgrad ansehen[1]). Die Fläche der Kurven ist gleich dem Mengenanteil der Fraktion am Ausgangsprodukt, da die Funktion H für das Ausgangsprodukt auf 1 g bezogen ist.

Auf Grund dieser Überlegung ergibt sich folgendes Verfahren. Die Verteilungsfunktionen der Fraktionen werden nach den Gleichungen (22), (28), (30) usw. ausgerechnet. Die Werte für ε_t werden entsprechend (25) so gewählt, daß die Polymerisationsgrade P^*, bei denen im Mittel die Trennung stattfindet, so liegen, wie es bei einer experimentell ausgeführten Fraktionierung der Fall ist. Die in dieser Weise als Funktion des Polymerisationsgrades berechneten Werte für $m_{P(\mathrm{I})}$, $m_{P(\mathrm{II})}$ usw. werden dann graphisch aufgetragen. Hierbei ergeben sich Bilder, wie sie in den Abb. 4 bis 10 dargestellt sind.

Stellt man jede Fraktion durch zweimalige Fällung her, so sind an Stelle von (22) bis (30) die Gleichungen (32) bis (35) zu verwenden.

Der mittlere Polymerisationsgrad für jede Fraktion ergibt sich dann unmittelbar aus dem Maximum der für sie erhaltenen Kurve. Ihr Mengenanteil ist gleich der Fläche der Kurve. Diese kann ausplanimetriert werden, oder man zählt die Quadrate, die sie auf dem Koordinatenpapier bedeckt.

Unter der Voraussetzung, daß die Verteilungskurven von Fraktionen der Gaussschen Gleichung gehorchen, kann man deren Fläche auch aus der Halbwertsbreite und dem Maximalwert ihrer Verteilungskurve berechnen. Analog zu (14) gilt unter obiger Voraussetzung für eine Fraktion

$$dm_F = m_{F\max}\, e^{-\pi q^2 (P - P_{\max})^2} dP, \tag{40}$$

[1]) Dieses gilt genau nur für die Häufigkeitsverteilungsfunktion, wenn diese der Gauss-Gleichung gehorcht (vgl. Molekulargewichtsbestimmungen I). Bei nicht sehr uneinheitlichen Stoffen, wie es bei diesen Fraktionen der Fall ist, liegen jedoch die Maxima der H- und der h-Funktion sehr nahe bei demselben Polymerisationsgrad.

wobei dm_P die Masse mit Polymerisationsgraden zwischen P und $P+dP$ in der Fraktion und $m_{F_{max}}$ der aus der graphischen Darstellung (vgl. Abb. 4 bis 10) abzulesende Maximalwert der Funktion ist. Ferner ist zufolge der gleichen Ableitung wie für Gleichung (15)

$$q = \frac{0{\cdot}938}{P'_{1/2} - P''_{1/2}}.$$

Wäre die gesamte Masse der Fraktion $m_P = 1$, so wäre entsprechend (14) $q = m_{F_{max}}$. Da jedoch $m_P < 1$ ist, so ist $m_{F_{max}} < q$. Dann ist

$$m_P = \frac{m_{F_{max}}}{q} = 1{\cdot}065\, m_{F_{max}} (P'_{1/2} - P''_{1/2}). \qquad (41)$$

Bestimmt man also die Höhe des Maximums und die Halbwertsbreite der graphisch aufgetragenen Verteilungskurve für eine Fraktion, so kann man nach (41) deren Mengenanteil am Ausgangsprodukt berechnen.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist allerdings, daß die Verteilung der Fraktion, deren Mengenanteil man ermitteln will, durch eine Gauss-Kurve gut genug approximiert wird. Hierfür hat man nun eine Kontrolle an der Hand, da die Summe aller Fraktionen gleich Eins sein muß. Findet man von diesem Wert stärkere Abweichungen, so ist das Verfahren nicht anwendbar, und man muß den Flächeninhalt der Kurven auf anderem Wege ermitteln. Sind die Abweichungen gering, so kann man als Korrektur sämtliche Fraktionen mit einem gleichen Faktor multiplizieren, derart, daß als Summe der Fraktionen der Wert Eins herauskommt.

Nach diesem Verfahren ist die Berechnung der im nächsten Abschnitt untersuchten Beispiele vorgenommen worden.

V. Durchrechnung einiger Beispiele.

a) Stoffe mit hoher Uneinheitlichkeit (Gleichung (11)).

Stark uneinheitliche Stoffe haben nach den bisherigen Versuchsergebnissen im allgemeinen Verteilungen, die durch Gleichung (11) gut wiedergegeben werden können, wobei die Uneinheitlichkeit mit wachsendem k nach (17) abnimmt (vgl. auch Abb. 2). Zur Abschätzung der Genauigkeit der Fällungsmethode wird nachfolgend die Fraktionierung einer solchen Verteilung nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren durchgerechnet. Als mittleren Polymerisationsgrad nehmen wir $P = 500$ an; ferner sei $k = 2$[1]). In diesem

[1]) Solche Verteilungen wurden an Polymerisaten von Polystyrol gefunden. Vgl. G. V. Schulz und A. Dinglinger, loc. cit.

Fall ist $\alpha = 0{\cdot}996$. Stoffe mit dem gleichen Verteilungstypus und anderem mittleren Polymerisationsgrad lassen sich genau so gut fraktionieren, da die relative Trennbarkeit nicht vom Polymerisationsgrad abhängt, wie in einer vorangegangenen Arbeit gezeigt wurde[1]). Für Stoffe mit anderer Verteilungsfunktion aber gleicher Uneinheitlichkeit läßt sich die Verteilungsfunktion mit der gleichen Genauigkeit ermitteln, da die hier behandelte Methode nicht an eine bestimmte Verteilung im Ausgangsstoff gebunden ist.

In Abb. 4A und B stellt die oberste Kurve die Ausgangsfunktion dar, die der Gleichung

$$m_P = -\frac{1}{2}\,\alpha^P P^2 \ln^3 \alpha, \tag{42}$$

gehorcht. Diese wird in 8 Fraktionen zerlegt, deren Daten in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Die Fraktionen sind nach steigenden Polymerisationsgraden mit arabischen Ziffern durchnumeriert. Die römischen Ziffern geben die Reihenfolge der Fraktionierung an[2]). In der zweiten Spalte stehen die Polymerisationsgrade P^*, bei denen im Mittel die Trennung stattfindet. Diese wurden so gelegt, wie es auch etwa bei einer experimentell durchgeführten Fraktionierung der Fall sein würde. Aus P^* ergeben sich nach (26) die ε_i-Werte, die in (24) eingesetzt die ϑ-Werte liefern, mit Hilfe derer nach (22) bis (30) die Verteilungen der Fraktionen ausgerechnet werden können. Für φ wurde 10^3 gesetzt (vgl. Abschnitt IV)[3]). Die Rechnung wurde bei jeder Fraktion für so viel P-Werte durchgeführt, daß ihre Verteilungskurve genau gezeichnet werden konnte. Diese Kurven sind mit römischen Ziffern in Abb. 4A durchnumeriert. Die gestrichelten Kurven geben die Verteilung in dem jeweils nach der Abtrennung der Fraktion übrigbleibendem Rest wieder.

In Tabelle 2b und Abb. 4B ist die Fraktionierung so durchgeführt, daß jede Fraktion zweimal gefällt wurde. Hierbei wurde nach den Gleichungen (32) bis (35) gerechnet. Ein Vergleich der Abb. 4A und 4B zeigt, daß bei zweimaliger Fraktionierung die Trennung schärfer ist, so daß sich die Fraktionen weniger stark überschneiden.

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 137. [2]) Bei fraktionierter Lösung würde die Numerierung mit römischen Ziffern in entgegengesetzter Richtung laufen. [3]) Es wurde noch die gleiche Rechnung für $\varphi = 10^2$ durchgeführt. Das Resultat war hierbei fast genau dasselbe wie mit $\varphi = 10^3$, so daß die Einzelheiten dieser Berechnung hier nicht mitgeteilt zu werden brauchen.

Tabelle 2. Zerlegung einer Verteilung nach Gleichung (42) in 8 Fraktionen. (Vgl. Abb. 4.)

Fraktion		P^*	$\overline{P}_F$	$P'_{\frac{1}{2}} - P''_{\frac{1}{2}}$	$m_{F_{max}} \cdot 10^3$	$m_F \cdot 10^2$ nach (41)	$m_F \cdot 10^2$ korr.	Summe	I (P)
				a) Einmal gefällt					
1	R VII	—	180	165	0·25	4·4	4·65	4·65	0·0235
2	VII	200	255	150	0·44	7·1	7·45	12·1	0·0840
3	VI	300	380	205	0·57	12·5	13·1	25·2	0·1865
4	V	450	510	255	0·515	14·0	14·7	39·9	0·3255
5	IV	600	660	345	0·45	16·6	17·4	57·3	0·486
6	III	800	830	430	0·31	13·3	14·0	71·3	0·643
7	II	1000	1025	555	0·225	12·5	13·1	84·4	0·7785
8	I	1200	1230	710	0·195	14·8	15·6	100·0	0·922 0·844
					Summe:	95·2	100·0		
				b) Zweimal gefällt					
1	R VII′	—	190	150	0·38	6·1	6·4	6·4	0·032
2	VII′	200	300	125	0·64	8·55	9·0	15·4	0·109
3	VI′	300	420	190	0·805	16·35	17·2	32·6	6·240
4	V′	450	585	240	0·65	16·7	17·6	50·2	0·414
5	IV′	600	755	310	0·53	17·6	18·5	68·7	0·5945
6	III′	800	955	385	0·31	12·8	13·5	82·2	0·7545
7	II′	1000	1140	440	0·195	9·2	9·7	91·9	0·8705
8	I′	1200	1370	550	0·13	7·7	8·1	100·0	0·9505 0·919
					Summe:	95·0	100·0		

In der dritten bis neunten Spalte der Tabelle 2 sind die Daten enthalten, die dazu dienen, aus den Fraktionen die Verteilungsfunktionen wieder zusammenzusetzen. Die dritte Spalte gibt den mittleren Polymerisationsgrad P_F jeder Fraktion an, der aus dem Maximum entnommen ist. In der fünften und sechsten Spalte stehen die ebenfalls aus den aufgezeichneten Kurven entnommenen Zahlen, aus denen nach (41) der Massenanteil m_F der Fraktionen berechnet wird (Spalte 6). Addiert man die Massenanteile, so muß der Wert Eins herauskommen, was wegen des Näherungscharakters von (41) nicht genau zutrifft. Die Näherung ist jedoch, wie man erkennt, befriedigend, so daß die Werte nur um etwa 5% korrigiert werden müssen (Spalte 7). Den zu jeder Fraktion gehörenden Wert der Integralfunktion I(P) erhält man, indem man zu der Summe der Massenanteile der niederen Fraktionen den halben Massenanteil dieser Fraktion hinzuaddiert (vgl. Abschnitt II, S. 161). Die Werte von I(P) sind in der letzten Spalte eingetragen.

Kurve I in Abb. 4C stellt die integrale Verteilungsfunktion dar. Die ausgezogene Linie ist die berechnete Funktion, die durch Integration von (42) vom Polymerisationsgrad 0 bis P als Funktion von P erhalten wird. Die eingetragenen Punkte sind die aus der Fraktioniertabelle entnommenen Werte. Hätte die Fraktioniermethode keine systematischen Fehler, so müßten diese Punkte auf der ausgezogenen Linie liegen. Es zeigt sich nun, daß gewisse, wenn auch geringe Abweichungen vorhanden sind. Besonders am oberen Ende der Kurve liegt eine systematische Abweichung vor.

Eine Betrachtung der Abbildung zeigt unmittelbar die Ursache dieser Abweichung. Bei der Auswertung wurde angenommen, daß die Massenanteile aller Polymerisationsgrade, die größer als der mittlere Polymerisationsgrad einer Fraktion sind, in den höheren Fraktionen liegen bzw. in der „oberen" Hälfte dieser Fraktion. Sehen wir uns nun etwa Fraktion I′ in Abb. 4B an, so zeigt sich, daß ein beträchtlicher Anteil der Polymerisationsgrade, die höher als 1370 (dem

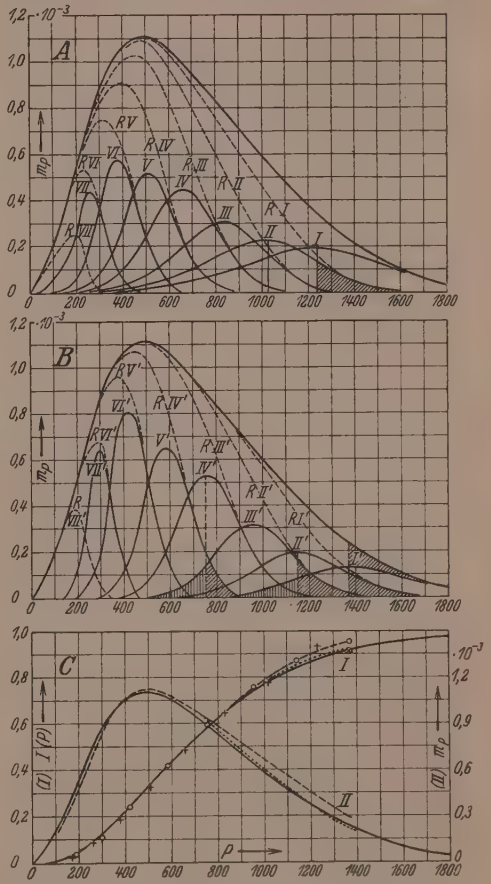


Abb. 4. Fraktionierung eines Stoffes mit einer Verteilung nach Gleichung (11). *A* Jede Fraktion einmal gefällt; *B* Jede Fraktion zweimal gefällt; *C* Ermittlung der Verteilungsfunktion aus den Fraktionen.

—— berechnet nach Gleichung (11),
– – – – – ermittelt durch zweimalige Fällung,
..... Korrektur von Fraktion I′ berücksichtigt.
+ einmal gefällt, ○ zweimal gefällt,
⊗ Korrektur für Fraktion I′ (vgl. Tabelle 2).

mittleren Polymerisationsgrad der Fraktion I') sind, in die Fraktion II' gehen. Dieser in der Abbildung schräg gestrichelte Massenanteil wird daher so gerechnet, als ob er zu niedrigeren Polymerisationsgraden als 1370 gehört. Ein ähnlicher, wenn auch weniger starker Effekt tritt bei der Fraktion II' auf. Die Fraktion III' enthält nämlich Massenanteile, die von Polymerisationsgraden herrühren, die höher als der mittlere Polymerisationsgrad der Fraktion II' sind. Dieser Effekt wird jedoch zum Teil dadurch ausgeglichen, daß die Fraktion I' Massenanteile enthält, deren Polymerisationsgrad niedriger als der mittlere Polymerisationsgrad der Fraktion II' sind. Diese sind in der Abbildung senkrecht gestrichelt. Diese Fehler heben sich gegenseitig auf, wenn die senkrecht und die schräg gestrichelten Flächen einander gleich sind. Wie man sieht, ist dies immer stärker der Fall, je mehr man zu den in der Mitte liegenden Fraktionen übergeht. Als Beispiel ist Fraktion IV' angeführt. Auch bei der niedersten Fraktion RVII bzw. RVII' ist der hierdurch hervorgerufene Fehler gering, da sich diese in ihrem linken Teil sehr eng an die Verteilungskurve des Ausgangsproduktes anschließt.

Man kann die Auswertung wesentlich verbessern, indem man die zuerst gefällte Fraktion I bzw. I' anders behandelt als bisher angegeben. Eine recht gute Näherung erhält man, wenn man annimmt, daß die Masse aller oberhalb ihres mittleren Polymerisationsgrades liegenden Polymerisationsgrade gleich dem Massenanteil dieser Fraktion ist (anstatt ihres halben Massenanteils). Der Wert von $I(P)$ ist dann für diese Fraktion gleich $1-m_I$. Dieser Punkt ist in Abb. 4C durch $\otimes$ bezeichnet. Man sieht, daß er sehr gut auf der theoretischen Kurve liegt. Auch bei den im nächsten Abschnitt durchgerechneten sehr andersartigen Beispielen zeigt sich, daß bei dieser korrigierten Rechnungsweise ein ausgezeichneter Anschluß an die theoretische Verteilungskurve erzielt wird.

Kurve II in Abb. 4C gibt die Massenverteilungsfunktion wieder. Die ausgezogene Linie ist die theoretische Kurve nach Gleichung (42). Die gestrichelte Linie ist durch graphische Differentiation (Bestimmung der Neigung) der aus den Fraktionen zusammengesetzten Integralfunktion ohne Korrektur für Fraktion I' erhalten. Bei der punktierten Linie ist die Korrektur berücksichtigt. Es zeigt sich, daß bei der letzterwähnten Methode die Annäherung der Massenverteilungsfunktion an die theoretische Kurve sehr gut ist. Die Fraktioniermethode enthält also keine systematischen Fehler, wenn

sie auf Verteilungen von der besprochenen Uneinheitlichkeit angewandt wird.

Von Interesse ist ein Vergleich der bei einmaliger und bei zweimaliger Fällung erzielten Ergebnisse. Es zeigt sich bei Betrachtung von Abb. 4C, daß im mittleren Teil der Integralfunktion der Unterschied außerordentlich gering ist. Bereits bei einmaliger Fällung ist der Anschluß an die theoretische Kurve so gut, daß die Verbesserung, die bei zweimaliger Fällung eintritt, kaum noch Bedeutung hat. Nur im oberen Teil der Kurve ist die Annäherung bei zweimaliger Fällung besser, und vor allem: man kann die Verteilung bis zu höheren Polymerisationsgraden hin ermitteln. Daraus ergibt sich als günstigste Methode, daß man die oberste Fraktion, bzw. die 2 bis 3 obersten Fraktionen, durch zweimalige Fällung herstellt, die weiteren Fraktionen jedoch nur einmal fällt.

Im vorliegenden Beispiel kann man auf Grund der Fraktionierung die Verteilungsfunktion im Bereich der Polymerisationsgrade 170 bis 1370 bestimmen. Damit erfaßt man etwa 95% der Masse dieses Produktes. Es ist ohne weiteres möglich, durch schärfere Fraktionierung diesen Bereich auszudehnen, wie z. B. die im Abschnitt II (Tabelle und Abb. 1) beschriebene experimentelle Fraktionierung zeigt.

Die vorangehend besprochene Verteilungskurve ist zufolge von Gleichung (17) verhältnismäßig uneinheitlich, da k den niedrigen Wert 2 hat. Bei höherem k werden die Verteilungen einheitlicher und nähern sich in ihrer Uneinheitlichkeit U den im nächsten Abschnitt besprochenen Kurven. Da dort gezeigt wird, daß Verteilungen von der Uneinheitlichkeit 0·06 noch mit großer Genauigkeit durch Fraktionierung ermittelt werden können, ist die Fraktioniermethode bei Verteilungen, die Gleichung (11) gehorchen, noch bis mindestens $k=15$ anwendbar.

b) Stoffe von mittlerer Uneinheitlichkeit (Gausssche Kurven).

Für die Diskussion von Verteilungskurven mittlerer Uneinheitlichkeit sollen im folgenden Gausssche Kurven (14) verwendet werden. Ebenso wie bei den im vorigen Abschnitt behandelten Verteilungen sind die Resultate unabhängig davon, wie groß der mittlere Polymerisationsgrad ist. Verteilungen, die durch andere Gleichungen zu beschreiben sind, lassen sich mit der gleichen Genauigkeit ermitteln, wenn ihre Uneinheitlichkeit dieselbe Größe hat wie die der beschriebenen Gauss-Kurven.

Aus einer größeren Anzahl von Rechnungen seien im folgenden nur zwei Gruppen herausgegriffen, die an GAUSS-Kurven mit einer Halbwertsbreite von $\pm 30\%$ und $\pm 20\%$ durchgeführt wurden, da bei Kurven von dieser Einheitlichkeit die Grenze liegt, bei der die Fraktioniermethode noch zu genauen Ergebnissen führt. Die Uneinheitlichkeit nach (20) ist in diesen Fällen $U = 0{\cdot}065$ bzw. $0{\cdot}029$.

Die Fraktionierung einer Verteilung mit der Halbwertsbreite von $\pm 30\%$ ist in Abb. 5 dargestellt. Als mittlerer Polymerisationsgrad wurde $P = 1000$ gesetzt. Die Fraktionierung wurde so vorgenommen, daß als P^* einmal der mittlere Polymerisationsgrad und weiter die beiden Polymerisationsgrade gesetzt wurden, bei denen H den halben Wert des Maximums einnimmt. Hierdurch werden 4 Fraktionen erhalten, deren Daten in Tabelle 3 zusammengestellt sind[1]). Für φ wurde 10^3 gesetzt. Abb. 5A und Tabelle 3a zeigen das Ergebnis bei einmaliger Fällung; Abb. 5B und Tabelle 3b bei zweimaliger Fällung.

Tabelle 3. Zerlegung einer GAUSSschen Verteilung mit der Halbwertsbreite $\pm 30\%$ in 4 Fraktionen (vgl. Abb. 5).

Fraktion	P^*	$\overline{P}_F$	$P'_{1/2} - P''_{1/2}$	$m_{F\max} \cdot 10^3$	$m_F \cdot 10^2$ nach (41)	$m_F \cdot 10^2$ korr.	Summe	$I(P)$
a) Einmal gefällt								
1 *R* III	—	660	365	0·35	13·7	14·0	14·0	0·070
2 III	700	895	355	0·76	28·8	29·3	43·3	0·286
3 II	1000	1080	425	0·71	32·3	32·8	76·1	0·597
4 I	1300	1220	510	0·43	23·5	23·9	100·0	0·8805 0·761
					Summe: 98·3	100·0		
b) Zweimal gefällt								
1 *R* III′	—	720	360	0·58	22·3	22·7	22·7	0·1135
2 III′	700	975	350	1·06	39·8	40·5	63·2	0·4295
3 II′	1000	1180	395	0·64	27·0	27·5	90·7	0·7695
4 I′	1300	1335	430	0·20	9·2	9·3	100·0	0·9535 0·907
					Summe: 98·3	100·0		

Bei diesen ziemlich einheitlichen Verteilungen liegen die Fraktionen naturgemäß dichter als bei den uneinheitlichen des vorigen

[1]) Es ist sowohl theoretisch als auch praktisch ohne weiteres möglich, einen solchen Stoff in mehr als 4 Fraktionen zu zerlegen. Hier soll besonders untersucht werden, wie genau der wichtigste mittlere Teil der Verteilungskurve bestimmt werden kann.

Abschnittes, und überschneiden sich deshalb auch stärker. Wieviel das bei der Auswertung ausmacht, zeigt Abb. 5C. Die integrale Verteilungsfunktion (ausgezogene Linie) wurde nach den Funktionstafeln von JAHNKE und EMDE[1]) berechnet. Man erkennt, daß eine kleine systematische Abweichung bei der durch Fraktionierung ermittelten Verteilungskurve auftritt. Auch hier wird die Auswertung am oberen Ende der Kurve wieder sehr stark verbessert, wenn für die oberste Fraktion die korrigierte Auswertung vorgenommen wird (Punkt ⊗, und der zweite Wert für $I(P)$ von Fraktion 4 in Tabelle 3). Die Abweichung der experimentellen von der theoretischen Kurve beträgt am Maximum etwa 3%, ist also ziemlich geringfügig. Sie liegt in der Richtung, daß die Verteilung etwas einheitlicher erscheint als sie tatsächlich ist.

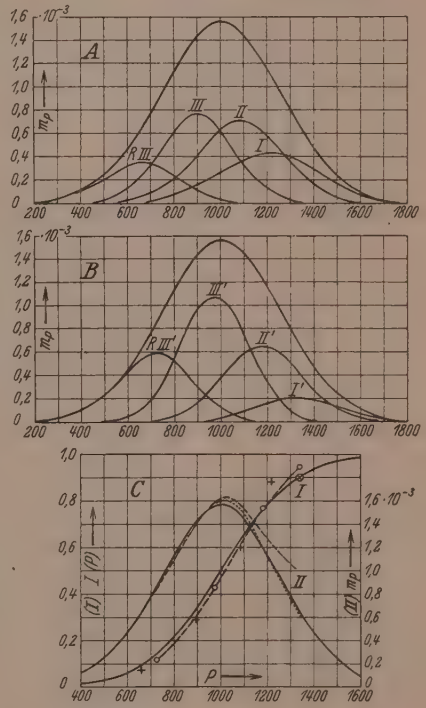


Abb. 5. Fraktionierung einer GAUSSschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von ±30% ($\varphi = 10^3$; vgl. Tabelle 3). Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Bei zweifacher Fraktionierung tritt eine Verbesserung ein, die sich wieder nur im oberen Teil der Kurve bemerkbar macht. Es empfiehlt sich daher auch bei diesen einheitlicheren Verteilungen das Verfahren, die erste (bzw. die beiden ersten) Fraktionen zweimal, die übrigen nur einmal zu fällen. Der geringe systematische Fehler am Maximum der Kurve wird durch die Zahl der Fällungen nicht beeinflußt. Er hängt jedoch, wie noch am nächsten Beispiel gezeigt werden wird, vom Faktor φ (Verdünnung) ab. Bei Fällung aus größerer Verdünnung wird der Fehler kleiner.

[1]) E. JAHNKE und F. EMDE, Funktionentafeln. Leipzig und Berlin 1938.

Tabelle 4. Zerlegung einer Gaussschen Verteilung mit der Halbwertsbreite $\pm 30\%$ in 6 Fraktionen (zweimal gefällt; vgl. Abb. 6).

Fraktion	P^*	$\bar{P}_F$	$P'_{1/2} - P''_{1/2}$	$m_{F_{max}} \cdot 10^3$	$m_F \cdot 10^2$ nach (41)	$m_F \cdot 10^2$ korr.	Summe	I (P)
1 R V′	—	630	295	0·36	11·3	11·4	11·4	0·057
2 V′	600	830	295	0·69	21·7	21·9	34·3	0·224
3 IV′	800	990	315	0·79	26·6	26·9	60·2	0·478
4 III′	1000	1135	360	0·55	21·2	21·5	81·7	0·709
5 II′	1200	1275	410	0·28	12·3	12·4	94·1	0·879
6 I′	1400	1370	455	0·12	5·8	5·9	100·0	0·970 / 0·941
					Summe: 98·9	100·0		

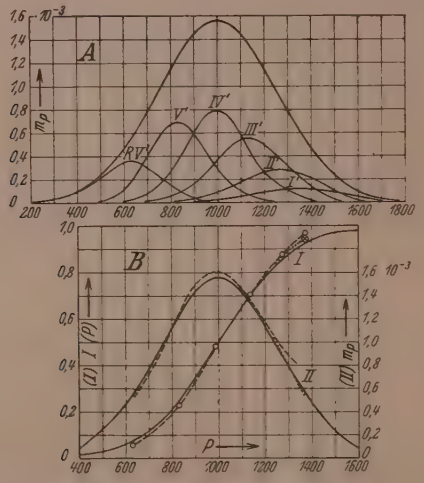


Abb. 6. Fraktionierung einer Gaussschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von $\pm 30\%$. Zerlegung in 6 Fraktionen ($\varphi = 10^3$; vgl. Tabelle 4).
Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Der Bereich der Kurve, der durch Fraktionierung ermittelt wird, wird naturgemäß um so größer, in je mehr Fraktionen man den Stoff zerlegt. In Tabelle 4 und Abb. 6 ist noch einmal ein Beispiel durchgerechnet, bei dem eine Zerlegung in 6 Fraktionen vorgenommen wurde. (Auch hier war $\varphi = 10^3$.) Hierbei bleibt die Genauigkeit, wie aus Abb. 6B zu erkennen ist, dieselbe, jedoch wird der durchgemessene Bereich beträchtlich erweitert. Es ist ohne grundsätzliche Schwierigkeiten möglich, den Bereich durch Zerlegung in noch mehr Fraktionen weiter zu vergrößern.

Tabelle 5.

Zerlegung einer Gaussschen Verteilung mit der Halbwertsbreite $\pm 20\%$ in 4 bzw. 5 Fraktionen ($\varphi = 10^3$; vgl. Abb. 7).

Fraktion		P^*	$\overline{P}_F$	$P'_{1/2} - P''_{1/2}$	$m_{F\max} \cdot 10^3$	$m_F \cdot 10^2$ nach (41)	$m_F \cdot 10^2$ korr.	Summe	I (P)
				a) Einmal gefällt					
1	R III	—	820	285	0·435	13·8	13·8	13·8	0·069
2	III	800	940	285	0·86	26·2	26·3	40·1	0·2695
3	II	1000	1045	320	0·95	32·5	32·7	72·8	0·5635
4	I	1200	1115	352	0·72	27·1	27·2	100·0	0·864 0·728
					Summe:	99·6	100·0		
				b) Zweimal gefällt					
1	R III′b	—	800	270	0·63	18·2	17·9	17·9	0·0895
2	R III′a	800	900	250	0·44	11·8	11·6	29·5	0·237
3	III′	800	990	280	1·21	36·2	35·7	65·2	0·473
4	II′	1000	1095	300	0·77	24·7	24·4	89·6	0·774
5	I′	1200	1180	330	0·30	10·6	10·4	100·0	0·948 0·896
					Summe:	101·5	100·0		

In Tabelle 5 und Abb. 7 ist die Fraktionierung einer Gauss-Kurve mit der Halbwertsbreite $\pm 20\%$ dargestellt. Die Einheitlichkeit eines solchen Stoffes ist bereits sehr groß ($U = 0{\cdot}029$). Sie entspricht etwa der Einheitlichkeit einer zwei- bis dreimal gefällten Fraktion. — Bei zweimaliger Fällung wird unter diesen Bedingungen die niederste Fraktion (R III′) sehr groß; sie wurde daher noch einmal in zwei Anteile (R III′a und R III′b) aufgeteilt. Es wurde auch hier wieder $\varphi = 10^3$ angenommen.

Aus Abb. 7C erkennt man, daß bei dieser schon sehr einheitlichen Verteilung der systematische Fehler unter den hier angewandten Versuchsbedingungen ziemlich groß ist. Er beträgt etwa 16% am Maximum der Kurve.

Eine sehr wesentliche Verbesserung erzielt man bei derartigen Verteilungen dadurch, daß man aus größerer Verdünnung ausfällt. Dem ist in Tabelle 6 und Abb. 8 dadurch Rechnung getragen, daß $\varphi = 10^4$ gesetzt wurde. Auf diese Weise wird, wie man aus der Abbildung erkennt, der Fehler auf 9% am Maximum herabgesetzt. Für viele Zwecke wird eine solche Genauigkeit ausreichend sein.

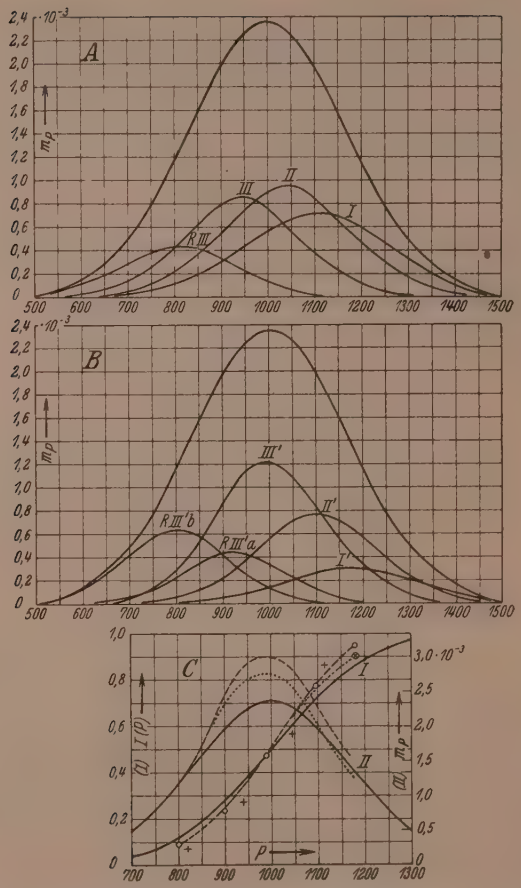


Abb. 7. Fraktionierung einer Gaussschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von $\pm 20\%$ ($\varphi = 10^3$; vgl. Tabelle 5).

Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Um eine gegebene Verteilung besser beurteilen zu können, wäre es wertvoll, sich Kenntnis über den Faktor φ zu beschaffen. Dies ist dann möglich, wenn man bei dem zu fraktionierenden Stoff die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Polymerisationsgrad und der Konzentration bestimmt. Derartige Messungen sind in vorangegangenen

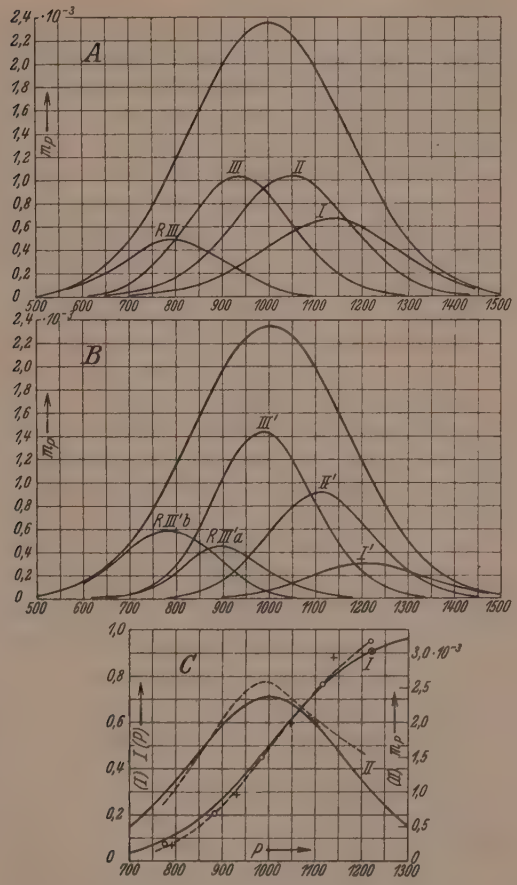


Abb. 8. Fraktionierung einer Gaussschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von $\pm 20\%$ ($\varphi = 10^4$; vgl. Tabelle 6).

Bezeichnungen wie in Abb. 4.

Arbeiten beschrieben worden[1]). Es ergibt sich aus den dort mitgeteilten Messungen, daß bei Nitrocellulosen, wenn man sie aus 1%igen Lösungen in Aceton durch Zusatz von Wasser ausfällt,

[1]) Vgl. besonders G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 105.

Tabelle 6.

Zerlegung einer Gaussschen Verteilung mit einer Halbwertsbreite von $\pm 20\%$ in 4 bzw. 5 Fraktionen ($\varphi = 10^4$).

Fraktion		P^*	$\bar{P}_F$	$P'_{1/2} - P''_{1/2}$	$m_{F\max} \cdot 10^3$	$m_F \cdot 10^2$ nach (41)	$m_F \cdot 10^2$ korr.	Summe	I (P)
				a) Einmal gefällt					
1	*R* III	—	790	255	0·49	13·4	13·6	13·6	0·068
2	III	800	930	265	1·03	29·1	29·5	43·1	0·284
3	II	1000	1045	290	1·04	32·2	32·6	75·7	0·594
4	I	1200	1140	335	0·67	24·0	24·3	100·0	0·879 0·757
					Summe:	98·7	100·0		
				b) Zweimal gefällt					
1	*R* III′b	—	775	260	0·56	15·5	15·6	15·6	0·078
2	*R* III′a	800	885	200	0·45	9·7	9·8	25·4	0·205
3	III′	800	985	250	1·44	38·4	38·8	64·2	0·448
4	II′	1000	1115	267	0·92	26·2	26·3	90·5	0·774
5	I′	1200	1220	303	0·29	9·4	9·5	100·0	0·952 0·905
					Summe:	99·2	100·0		

$\varphi = 10^4$ ist. Für Polystyrole und Metacrylsäureester ist unter entsprechenden Bedingungen $\varphi = 10^2$ bis 10^3. Auf Grund der Kenntnis von φ kann man eine experimentell durchgeführte Fraktionierung nachrechnen und auf diese Weise ermitteln, wie groß die Abweichung der experimentellen von der theoretischen Kurve ist. Danach kann man den Fehler durch eine nachträgliche Korrektur ausgleichen.

Aus den Rechnungen dieses Abschnittes ergibt sich, daß Verteilungen, deren Uneinheitlichkeit nicht kleiner ist, als es Gauss-Kurven mit einer Halbwertsbreite von $\pm 30\%$ entspricht ($U = 0{\cdot}06$), durch die Fraktioniermethode mit sehr guter Genauigkeit ermittelt werden können. Bei einheitlicheren Stoffen treten systematische Fehler auf, die man jedoch bei Kenntnis des Faktors φ rechnerisch korrigieren kann.

c) Einheitliche Stoffe.

Außer zur Bestimmung von Verteilungsfunktionen dient die Fraktioniermethode zur Untersuchung der Frage, ob ein gegebener Stoff molekular einheitlich oder polymolekular ist. Während sich aus den Berechnungen des vorigen Abschnittes ergab, daß Verteilungsfunktionen exakt nur bis zu Kurven mit Halbwertsbreiten

von ± 20 bis 30 % herab bestimmt werden können, ist die Fraktioniermethode zur Untersuchung der letzterwähnten qualitativen Fragestellung noch auf Stoffe von sehr viel größerer Einheitlichkeit anwendbar. Jedoch auch bei dieser Anwendung der Methode sind Grenzen zu erwarten. Diese hängen naturgemäß von zwei Bedingungen ab: erstens davon, wie stark man ein relativ einheitliches Gemisch auseinanderfraktionieren kann, und zweitens davon, wie gering die Unterschiede im Molekulargewicht der Fraktionen sind, die man mit der angewandten Molekulargewichtsbestimmungsmethode gerade noch erfassen kann. Im folgenden soll die erste Bedingung etwas genauer untersucht werden.

Es ist zweckmäßig, für die Nachprüfung der Einheitlichkeit eines Stoffes, diesen in eine möglichst große Anzahl von Fraktionen zu zerlegen, da dadurch die Aussicht vergrößert wird, verschiedene Komponenten, die sich nur um geringe Beträge im Molekulargewicht unterscheiden, voneinander zu trennen. So konnte z. B. E. Husemann[1]) das Polysaccharid Xylan in 8 Fraktionen zerlegen, von denen die ersten 6 im Molekulargewicht innerhalb der Fehlergrenzen der Molekulargewichtsbestimmung übereinstimmten. Diese Fraktionierung ist in Tabelle 7 wiedergegeben. Man kann aus dem Versuchsergebnis den Schluß ziehen, daß etwa 80 % der Substanz ein einheitliches Molekulargewicht und eine Beimengung von etwa 20 % (vielleicht ein Abbauprodukt) ein niedrigeres Molekulargewicht besitzt. Es wäre nun von großem Interesse, zu erfahren, wie groß die maximale Streuung der Molekulargewichte ist, die auf Grund eines solchen Fraktionierversuches in dem untersuchten Stoff noch vorhanden sein kann. Dieses ließe sich mit völliger Sicherheit nur beantworten, wenn die Fraktionierbedingungen, besonders die Größe des Faktors φ, genau

Tabelle 7. Fraktionierung von Xylan B aus Buchenholz.

Fraktion	Menge %	Summe %	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$\bar{P}$
I	5·8	5·8	0·080	163
II	10·9	16·7	0·079	161
III	7·8	24·5	0·079	161
IV	15·1	39·6	0·079	161
V	17·1	56·7	0·082	167 (?)
VI	20·4	77·1	0·080	163
VII	18·0	95·1	0·050	102
VIII	4·9	100·0	0·030	61

[1]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155** (1940) 13; Tabelle 24.

bekannt wären. Das ist hier nicht der Fall. Die nachfolgend mitgeteilte Überlegung soll jedoch eine Abschätzung des Fehlers derartiger Versuche erleichtern.

Zu diesem Zweck wurde folgende Berechnung gemacht. Es wurden Gausssche Kurven zunehmender Einheitlichkeit in 2 Fraktionen zerlegt, wobei P^* gleich dem Polymerisationsgrad des Maximums gesetzt wurde. Auf diese Weise entstehen 2 etwa gleich große Fraktionen, deren mittlere Molekulargewichte sich um so stärker unterscheiden, je uneinheitlicher das Ausgangsprodukt ist. Abb. 9 zeigt eine derartige Zerlegung einer Gauss-Kurve mit der Halbwertsbreite $\pm 5\%$. In Tabelle 8 ist das Ergebnis für drei Ausgangsverteilungen zusammengestellt. Es wurde $\varphi = 10^4$ gesetzt; das entspricht im allgemeinen Konzentrationen von 0·1 bis 1% bei der Ausfällung. Als mittlerer Polymerisationsgrad der Ausgangsprodukte wurde wie im vorigen Abschnitt 1000 angenommen.

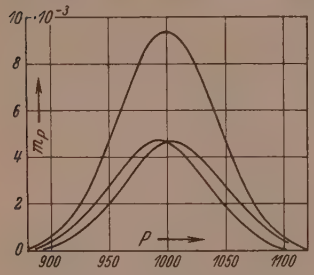


Abb. 9. Zerlegung einer Gaussschen Verteilung mit der Halbwertsbreite $\pm 5\%$ in zwei gleichgroße Fraktionen ($\varphi = 10^4$; vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8. Zerlegung relativ einheitlicher Verteilungen in 2 gleichgroße Fraktionen ($P = 1000$; $P^* = 1000$; $\varphi = 10^4$).

Halbwertsbreite %	Mittlerer Polymerisationsgrad von Fraktion I	Mittlerer Polymerisationsgrad von Fraktion II	$\frac{\Delta P}{P} \cdot 10^2$	Halbwertsbreite (in Prozent) der Fraktion I	Halbwertsbreite (in Prozent) der Fraktion II
± 20	1090	910	18·0	$\pm 14{\cdot}8$	$\pm 17{\cdot}2$
± 10	1025	970	5·5	$\pm 8{\cdot}2$	$\pm 9{\cdot}7$
± 5	1005	992	1·3	$\pm 4{\cdot}93$	$\pm 4{\cdot}8$

Aus der zweiten bis vierten Spalte der Tabelle erkennt man, daß die Polymerisationsgrade der beiden Fraktionen bei zunehmender Einheitlichkeit des Stoffes unverhältnismäßig viel stärker zusammenrücken. Bei dem schon sehr einheitlichen Produkt mit der Halbwertsbreite $\pm 5\%$ unterscheiden sich die Polymerisationsgrade der beiden Fraktionen nur noch um 1·3%. Das liegt etwa an der gegenwärtigen Fehlergrenze der Molekulargewichtsbestimmungen. Nun ist es jedoch möglich, durch weitere Fraktionierung die Unterschiede wesentlich zu

vergrößern. Zerlegt man die erhaltenen Fraktionen noch einmal nach der gleichen Methode, so werden die Unterfraktionen sich wieder um den gleichen Betrag unterscheiden, da ihre Halbwertsbreite etwa gleich groß ist, wie die des Ausgangsstoffes. Man erhält dann also bereits einen Unterschied von etwa 2·6%, der dann durch weitere Fraktionierung noch vergrößert werden kann. Aus diesem Beispiel ist erkennbar, daß polymolekulare Stoffe mit einer Halbwertsbreite von $\pm 5\,\%$ noch als solche erkannt werden können. Bei noch einheitlicheren Stoffen steigen die Schwierigkeiten dann sehr stark an[1]).

Die Grenze für die Erkennbarkeit der Polymolekularität ist letzten Endes, durch die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung festgelegt. Diese liegt bei osmotischen Präzisionsbestimmungen und den genauesten Messungen mit der Ultrazentrifuge gegenwärtig bei etwa 2%. Zu größerer Genauigkeit läßt sich, besonders bei Vergleichsbestimmungen, die Staudingersche Viscositätsmethode steigern[2]). Es sei jedoch bemerkt, daß durch eine physikalische Methode allein keine endgültige Entscheidung darüber getroffen werden kann, ob ein bestimmter Stoff vollständig einheitlich ist oder nicht, da die Fehlergrenzen durch Vervollkommnung der Methode zwar sehr weit eingeschränkt, aber nicht gleich Null gemacht werden können. Daher läßt es sich z. B. durch Messungen mit der Ultrazentrifuge nicht mit Sicherheit ermitteln, ob ein bestimmter Eiweißstoff aus Molekülen besteht, deren Größe vollständig übereinstimmt. Erst in Kombination mit chemischen Untersuchungen, aus denen man den Bauplan der Moleküle erkennt, kann diese Frage entschieden werden.

VI. Schlußfolgerungen.

Aus den Rechnungen des letzten Abschnittes ergab sich, daß Verteilungen von Stoffen mit einer Uneinheitlichkeit, die größer als etwa 0·03 ist (Gauss-Kurven mit einer Halbwertsbreite von mehr als 20%), durch die Fraktioniermethode mit großer Genauigkeit ermittelt werden können. Bei einheitlicheren Stoffen treten bei der Ermittlung rasch zunehmende Schwierigkeiten auf. Jedoch ist in

[1]) Die Fehlergrenzen der Ultrazentrifuge bei der Bestimmung der Einheitlichkeit dürften in der gleichen Größenordnung liegen. Die Genauigkeit dieser Methode wird hauptsächlich durch die Diffusion des Stoffes und die Schwierigkeiten der vollständigen Konstanthaltung der Temperatur (zur Vermeidung thermischer Strömungen) begrenzt. — Vgl. The Svedberg und K. O. Pedersen, loc. cit. [2]) Vgl. G. V. Schulz, Molekulargewichtsbestimmungen V.

diesem Gebiet die Methode immer noch geeignet, die Frage, ob ein Stoff molekular einheitlich oder polymolekular ist, zu beantworten. Diese qualitative Anwendung der Fraktioniermethode ist bei Gaussschen Verteilungen bis zu Halbwertsbreiten von etwa $\pm 5\%$ leicht durchzuführen. Bei noch einheitlicheren Verteilungen wachsen auch hierbei die Schwierigkeiten stark an, und zwar ist die Grenze der Anwendbarkeit der Methode hauptsächlich durch die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen festgelegt.

Es sei noch besprochen, unter welchen experimentellen Bedingungen die im vorigen Abschnitt ausgeführten Rechnungen am genauesten zutreffen werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Berechnung der Verteilungen in Fraktionen auf Grund von Versuchen über Löslichkeitsgleichgewichte durchgeführt wurden[1]). Daher besteht die Hauptbedingung für das Zutreffen der Rechnungen darin, daß man die Fraktionierung in der Weise vornimmt, daß sich ein ungestörtes Gleichgewicht ausbilden kann. Hierzu gehört es in erster Linie, daß man die Ausfällung bei konstanter Temperatur, also in einem Thermostaten vornimmt, ferner, daß die Ausbildung der neuen Phase langsam vor sich geht, so daß für die Ausbildung des Gleichgewichtes genügend Zeit vorhanden ist. Eine weitere Bedingung ist die, daß die Ausfällung in der Form der Abscheidung einer flüssigen Phase eintritt. In diesem Fall entsteht zunächst eine große Zahl mikroskopisch kleiner Tröpfchen, an deren Oberfläche besonders gute Austauschbedingungen für die Moleküle verschiedener Größe vorliegen, so daß keine Gelegenheit dafür vorhanden ist, daß — wie beim Kristallisationsprozeß — „falsche" Moleküle mitgerissen werden.

Entsteht bei der Ausfällung keine flüssige Phase, so tritt eine außerordentliche Erschwerung der Fraktionierung ein, da sich dann keine eindeutigen Gleichgewichte zwischen dem Bodenkörper und der Lösung ausbilden können[2]). Man kann diese Schwierigkeiten oft dadurch umgehen, daß man ein anderes Derivat des Stoffes zur Fraktionierung verwendet. So sind Cellulosen und Celluloseacetate nur schlecht dafür geeignet, die Verteilungsfunktionen von Cellulosen zu ermitteln[3]). Sehr günstig sind dagegen Cellulosenitrate. Voraussetzung einer solchen Anwendung ist es selbstverständlich, daß die

[1]) G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105, 137. [2]) G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115. [3]) Unveröffentlichte Versuche mit H. J. Löhmann.

Überführung des Ausgangsstoffes in sein Derivat streng polymeranalog, d. h. ohne Veränderung des Polymerisationsgrades geschieht [1]).

Bisher wurde die Fraktionierung durch Ausfällung behandelt. Inzwischen wurde von DOLMETSCH und REINECKE [2]) eine Methode entwickelt, durch fraktioniertes Lösen einen polymolekularen Stoff in Anteile verschiedenen Molekulargewichts zu zerlegen. Man geht hierbei in der Weise vor, daß man zunächst durch ein schlechtes Lösungsmittel die niedersten Anteile herauslöst, dann durch Extraktion mit immer besseren Lösungsmittelgemischen Fraktionen steigenden Polymerisationsgrades erhält. Die rechnerische Behandlung einer derartigen Fraktionierung ist vollständig analog der hier für die Fällungsmethode angewandten, nur ist zu bedenken, daß Fraktion I die niedersten Anteile enthält, daß man also bei der Rechnung zuerst den ε_t-Wert einzusetzen hat, der dem niedrigsten angewandten P^* entspricht. Ferner ist die Restfraktion jeweils diejenige mit dem höheren mittleren Polymerisationsgrade. Die Korrektur, die bei der Fällungsmethode für die oberste Fraktion angewandt wurde, ist daher bei der Lösungsmethode auf die niederste Fraktion anzuwenden, da immer die zuerst erzeugte Fraktion die ihr in der Integralfunktion entsprechenden Polymerisationsgrade am schlechtesten erfaßt.

Da die Gleichgewichte bei der Fällungs- und der Lösungsmethode übereinstimmen, ist vom theoretischen Standpunkt aus keine der beiden Methoden vorzuziehen. Vom praktischen Standpunkt aus verdient jedoch die Fällungsmethode den Vorzug, da bei ihr sehr viel bessere Bedingungen dafür vorliegen, daß das theoretische Gleichgewicht tatsächlich erreicht wird. Die Austauschbedingungen bei der Lösungsmethode sind sehr viel ungünstiger, weil die beiden Phasen sich als kompakte Raumgebiete gegenüberstehen, so daß die Moleküle lange Diffusionswege zurücklegen müssen, bis die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentrationen in beiden Phasen erreicht sind [3]).

[1]) Über polymeranaloge Umsetzungen vgl. H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie. Braunschweig 1940. S. 113. [2]) H. DOLMETSCH und F. REINECKE, Zellwolle u. Deutsche Kunstseidenz. **5** (1939) 1. [3]) Diese Auffassung wurde neuerdings durch Fraktionierversuche von I. JURISCH (Chem.-Ztg. **64** (1940) 269) bestätigt. Dieser Autor zerlegte Nitrocellulosen einerseits durch Lösen, andererseits durch Fällen in Fraktionen und konnte zeigen, daß die Fraktionierung im zweiten Fall sehr viel wirksamer war.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Berichtigung

zu der Arbeit

„Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von Äthylenbromid und Äthylenchlorid“[1].

Von R. Linke.

In der Tabelle 9 auf S. 260 müssen die Werte der Momente für Äthylenchlorid und Äthylchlorid vertauscht werden, so daß es heißt:

Äthylenchlorid	2·67—1·90
Äthylchlorid	2·03.

[1]) Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 251.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Über die Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber[1]).

Von

H. Dunken.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikal. Chemie der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 11 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 40.)

Aus Messungen der Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen und unvermischte Flüssigkeiten ergibt sich:

1. An der Grenzfläche einer Mischung eines dipollosen und eines Dipolstoffes mit Quecksilber kann auch der dipollose Stoff angereichert sein.

2. Es gelten Beziehungen zwischen der Natur der polaren Gruppe, der Stellung eines Atoms der polaren Gruppe im periodischen System und der Kettenlänge der Moleküle einerseits und der Größe der Grenzflächenspannung der reinen Stoffe gegen Quecksilber und ihrer Grenzflächenaktivität in Lösungen andererseits.

3. Es besetht eine quantitative Beziehung sowie ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und Reibungskoeffizient.

I. Einleitung.

Über die Adsorption aus Lösungen oder Dämpfen, d. h. über die Anreicherung eines gelösten oder dampfförmigen Stoffes an der Grenzfläche der Lösung oder des Dampfes mit einer anderen festen, flüssigen oder — bei Lösungen — gasförmigen Phase liegt ein außerordentlich umfangreiches Meßmaterial vor, besonders über die Konzentrationsabhängigkeit von Adsorptionsgleichgewichten, ohne daß bisher unsere Kenntnis über die wirklichen molekularen Ursachen der Adsorption über einige Einzelfälle hinausgingen. Kennzeichnend für die Situation ist es, daß lange Zeit die Adsorptionsisotherme von FREUNDLICH[2])

$$n_a = b \cdot n^{1/c},$$

(n ist die adsorbierte Menge in Mol/cm², n die Konzentration in Mol/Liter, b und c sind Konstanten) die einzige Beziehung quantitativer Art auf dem Gebiete der Adsorption darstellte, obwohl sie nur

[1]) Hallenser Habilitationsschrift.

[2]) H. FREUNDLICH, Z. physik. Chem. 57 (1902) 385.

eine Näherungsformel ohne physikalischen Inhalt ist. Erst die Langmuirsche[1]) Adsorptionsisotherme

$$n_a = A \cdot \frac{n}{n+B}$$

war auf Grund kinetischer Vorstellungen abgeleitet. Sie ergibt sich aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die als Nebenvalenzreaktion aufzufassende Adsorption[2]). Langmuir war es auch, der, auf den Arbeiten von Pockels[3]) und Devaux[4]) aufbauend, eine Theorie der Adsorption schuf, in welcher die Formen und Kräfte der Moleküle als die Ursachen der Adsorption erscheinen. Die Langmuirschen Ergebnisse, kurz am besten durch den Begriff der „Oberflächenlösungen" (Marcelin)[5]) gekennzeichnet, waren jedoch speziell an Systemen gewonnen, an denen Wasser als Grenzflächenpartner beteiligt ist. Der Erfolg der Langmuirschen Erkenntnisse, insbesondere seine Entdeckung, daß die Adsorption an Wasser in der Ausbildung von monomolekularen Schichten orientierter Moleküle besteht, führte in der Folge zu einer Übertragung der Langmuirschen Vorstellungen auf Systeme, an denen Wasser nicht als Grenzflächenpartner auftritt, ohne daß dazu im einzelnen immer der entsprechende experimentelle Nachweis erbracht worden wäre.

Da das Wasser in fast allen seinen Eigenschaften eine Sonderstellung unter den Flüssigkeiten einnimmt, ist zu erwarten, daß gerade durch Untersuchungen über die Adsorption in nichtwässerigen Systemen Erkenntnisse von allgemeinerer Gültigkeit gewonnen werden können. Es ist daher der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Wechselwirkung zwischen den Molekülen in solchen Systemen zu untersuchen, deren molekularer Aufbau einerseits einfacher als gerade der des Wassers ist und die andererseits Zusammenhänge mit anderen bekannten Auswirkungen zwischenmolekularer Kräfte erwarten lassen. Um zunächst Unterschiede oder gar eine Rangordnung in der Adsorbierbarkeit von Molekülen an Metallen zu finden, wurde die Grenzflächenspannung von Lösungen in Quecksilber gemessen. Ein Metall als Grenzflächenpartner wurde im Hinblick darauf gewählt, daß diese Frage der Adsorption an Metallen für die Frage der Grenzschmierung von Bedeutung ist.

[1]) I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 1369. [2]) H. Dunken, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940). [3]) A. Pockels, Nature **43** (1925) 239. [4]) Devaux, z. B.: J. d. Phys. (6) **184**, S. 1923. [5]) A. Marcelin, Oberflächenlösungen. Dresden und Leipzig 1933.

II. Die Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber.

A. Grundlagen der Meßmethode.

Läßt man eine Flüssigkeit aus einer Öffnung (Kapillarenende oder durchbohrter Platte) tropfen, so ist das Gewicht der Tropfen von der Oberflächenspannung abhängig, und zwar sind die Tropfen um so schwerer, je größer die Oberflächenspannung ist. Allein auf dieser Proportionalität von Tropfengewicht und Oberflächenspannung bei sonst konstanten Bedingungen wie Temperatur und Größe der Austrittsöffnung ist eine häufig benutzte Meßmethode der Oberflächenspannung begründet, nämlich die Bestimmung der Oberflächenspannung mit dem Stalagmometer von Traube. Mit dem Stalagmometer wird festgestellt, wie viele Tropfen sich je aus bestimmten Mengen verschiedener Flüssigkeiten bilden. Aus dem Gewicht der ausgetropften Menge und der Anzahl der Tropfen ergibt sich dann das Tropfengewicht. Wenn das Tropfengewicht der Oberflächenspannung proportional sein soll, so braucht nur die Oberflächenspannung der einen Flüssigkeit bekannt zu sein, damit man die der anderen berechnen kann. So groß die praktische Bedeutung dieser und ähnlicher Methoden ist, so unsicher ist ihre Theorie und so falsch können ihre Ergebnisse sein.

Es soll nämlich die Oberflächenspannung längs des Umfanges der Austrittsöffnung gleich dem Gewicht des Tropfens sein. Wenn σ die Oberflächenspannung in dyn/cm, r der Radius der kreisförmigen Austrittsöffnung in Zentimetern, w das Tropfengewicht in Gramm und g die Gravitationskonstante ist, so sollte (im absoluten Maß) sein:

$$w \cdot g = 2\pi r\sigma.$$

Diese, als die „Beziehung von Tate“[1]) bekannte Gleichung ist sicher nur richtig, so lange ein Tropfen noch an der Kapillaröffnung hängt, und zwar wenn der Tropfen seine maximale Größe vor dem Abfallen erreicht hat. Vorher ist natürlich

$$w \cdot g < 2\pi r\sigma.$$

Es ist nun aber keineswegs richtig, daß auch der abgefallene Tropfen die durch diese Tatesche Beziehung geforderte Größe hat, denn es fällt nur ein Bruchteil des maximalen hängenden Tropfens ab.

[1]) Ob diese Beziehung tatsächlich von Tate stammt, sei mit N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford 1938, dahingestellt. Mit Sicherheit stammt jedoch die Beziehung $w \cdot g = k \cdot 2\pi r\sigma$, wo k eine für alle Flüssigkeiten gültige Konstante sein soll, von Tate, Philos. Mag. (4) 27 (1864) 176.

Das ist unmittelbar zu beobachten (Abb. 1). Wenn das maximale Tropfengewicht überschritten wird, so teilt sich der hängende Tropfen in den Teil, der abfällt und in den Teil, der an der Austrittsöffnung verbleibt. Außerdem führt jeder Versuch, aus dem Gewicht einzelner Tropfen mit Hilfe der Tateschen Beziehung die Oberflächenspannung absolut zu berechnen, zu viel zu kleinen Werten von σ. Der physikalische Grund dafür, daß der abfallende Tropfen nur ein Bruchteil des hängenden Tropfens sein kann, ist der folgende: Jede Flüssigkeit strebt nach einem Minimum an Oberfläche. Deshalb ist auch die Gestalt des hängenden Tropfens durch die Bedingung kleinster Oberfläche der gesamten beteiligten zusammenhängenden Flüssigkeit in und außer der Kapillare gegeben. Teilt sich der Tropfen, weil

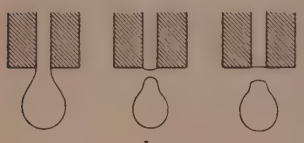


Abb. 1.

$$wg > 2\pi r\sigma$$

wird, so muß die Oberfläche des abgefallenen Tropfens und die Oberfläche des in bzw. an der Kapillare überbleibenden Teiles jede für sich ein Minimum werden. Das ist nur der Fall, wenn die an bzw. in der Kapillare bleibende Flüssigkeit die in Abb. 1b gezeichnete Gestalt annimmt, die eine weitergehende Annäherung an die Kugelgestalt als die Gestalt kleinster Oberfläche darstellt als die in Abb. 1c gezeichnete Gestalt, die sich bilden müßte, wenn die Größe des abgefallenen Tropfens der Tateschen Beziehung folgen sollte.

Der eben skizzierte Gedankengang ergibt den Ansatz zu einer exakten Theorie der Tropfengestalt, wie sie z. B. von Lohnstein[1]) aufgestellt wurde. Da jedoch die Lohnsteinsche Theorie bei ihrer Anwendung zur Messung der Oberflächenspannung bis zu 30% Fehler für den Wert von σ ergibt, kann sie nicht als endgültig richtig angesehen werden.

Harkins[2]) hat deshalb einen anderen Weg eingeschlagen, um mit Hilfe des Tropfengewichtes die Oberflächenspannung genau zu bestimmen. Er führte eine Bestimmung der Oberflächenspannung von Wasser und Benzol mit der theoretisch vollkommen beherrschten Steighöhenmethode durch und bestimmte dann an 30 Kapillaren von verschiedenem Durchmesser die Tropfengewichte. So konnte er empirisch exakt den Bruchteil des sogenannten idealen, durch die

[1]) Lohnstein, Ann. Physik (4) **20** (1906) 237—268, **22** (1907) 767.
[2]) W. D. Harkins und F. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 499.

Beziehung $wg = 2\pi r\sigma$ gegebenen Tropfens bestimmen, der als abgefallener Tropfen gewogen wird.

Harkins ging davon aus, daß der Bruchteil des hängenden Tropfens, der abfällt, eine Funktion der Gestalt des Tropfens sein muß. Von zwei Tropfen verschiedener Flüssigkeiten (Abb. 2), von denen jeder gerade die durch die Beziehung $w \cdot g = 2\pi r\sigma$ gegebene Größe hat, wird offenbar ein ganz verschiedener Bruchteil abfallen: Nimmt man als für die Gestalt eines Tropfens charakteristische Größe das Verhältnis vom Radius r der Kapillare zu einer linearen Dimension des Tropfens, also $\sqrt[3]{V}$, wenn V das Tropfenvolumen ist, so ergibt sich der in Abb. 3 graphisch dargestellte funktionale Zusammenhang zwischen $\frac{r}{\sqrt[3]{V}}$ und dem Bruchteil α des idealen Tropfens, welcher abfällt.

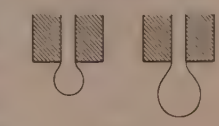


Abb. 2.

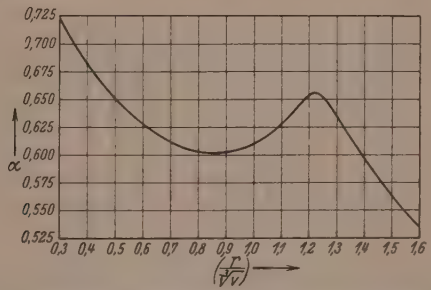


Abb. 3[1]). Abfallender Tropfenbruchteil als Funktion von $\frac{r}{\sqrt[3]{V}}$.

Die Allgemeingültigkeit der Funktion

$$\alpha = \varphi\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right)$$

ist von Harkins experimentell festgestellt worden. Bezeichnen wir jetzt das durch die Tatesche Beziehung gegebene ideale Tropfengewicht mit w_i, so ist das tatsächlich gemessene Tropfengewicht

$$w = \alpha \cdot w_i = \varphi\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right) \cdot w_i,$$

so daß dann gilt

$$w_i \cdot g = \frac{w}{\alpha} \cdot g = \frac{w}{\left(\varphi \frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right)} \cdot g.$$

[1]) Entnommen aus W. D. Harkins und F. E. Brown, a. a. O.

Entsprechend der Funktion $a = \varphi\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right)$ gilt eine Beziehung

$$F = \frac{1}{a} = \psi\left(\frac{r^3}{V}\right),$$

die unter Einbeziehung des Faktors 2π in den Critical Tables tabelliert worden ist. Diese, auch an anderer Stelle[1]) zugängliche Tabelle ist in der vorliegenden Untersuchung benutzt worden. Die Berechnung von σ geschieht mit ihrer Hilfe folgendermaßen. Aus dem Tropfengewicht w wird gemäß der Beziehung $V = w/\varrho$ (ϱ = Dichte) das Tropfenvolumen bestimmt, die Größe r^3/V berechnet, und der Tabelle der zugehörige Wert von F entnommen (Zwischenwerte wurden linear interpoliert). Es ist dann

$$\boxed{\sigma = \frac{w \cdot g}{r} = F}$$

Wird die Grenzflächenspannung γ einer Flüssigkeit gegen eine andere gemessen, so bedeutet ω das um den Auftrieb verminderte in Luft bestimmte Tropfengewicht (siehe nächsten Abschnitt), so daß die Grenzflächenspannung berechnet wird zu

$$\boxed{\gamma = \frac{w \cdot g}{r} = F}$$

B. Ausführung der Messungen.

Da die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen organischer Flüssigkeiten nach der Methode des Tropfengewichtes gemessen werden sollte, mußte eine diesem Zweck entsprechende Arbeitsweise und Versuchsanordnung entwickelt werden.

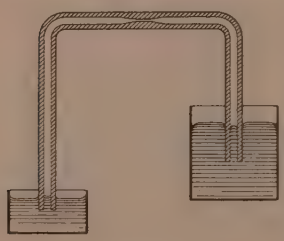


Abb. 4.
Prinzip der Anordnung.

Das Grundsätzliche des Aufbaues ist in Abb. 4 aufgezeichnet. Die Glaskapillare bildet einen Heber, durch den das Quecksilber aus einem Vorratsgefäß ausfließt. Diese Anordnung ist die zweckmäßigste, weil man so den Druck, unter welchem das Quecksilber ausfließt, am feinsten einstellen kann[2]). Wegen der hohen Dichte

[1]) N. K. Adam. The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1938. S. 378.
[2]) W. D. Harkins, a. a. O.

des Quecksilbers ist bei einem Kapillardurchmesser von etwa 2 mm die Ausflußgeschwindigkeit selbst bei sehr geringen Niveaudifferenzen zwischen dem Quecksilberspiegel im Vorratsgefäß und der Kapillarenöffnung noch zu groß, als daß die Tropfengröße nur durch die Grenzflächenspannung bestimmt würde. Vielmehr hängt sie dann auch davon ab, wieviel Quecksilber durch seine kinetische Energie abgerissen wird. Es ist notwendig, daß die Tropfen so langsam wachsen, daß dieser Fehler vermieden wird[1]). Um ein entsprechend langsames Fließen des Quecksilbers zu erreichen, muß die Kapillare eine Verengung erhalten. Nach längerer Übung wurden Kapillaren erhalten, die bei einem lichten Durchmesser von 2 mm eine Verengung von etwa 0·02 mm Durchmesser unter der aus Gründen der Festigkeit notwendigen Erhaltung des Außendurchmessers besaßen und die es ermöglichten, die richtige Tropfzeit, die zu 3 Minuten ermittelt wurde, einzustellen. Die Austrittsöffnung der Kapillare muß vollständig scharfkantig begrenzt sein, um eine reproduzierbare Tropfenbildung zu bekommen. Während Harkins und Ewing[2]) die Kapillare vor dem Schneiden mit Woodschem Metall ausgossen, konnten nach Anweisung durch einen erfahrenen Glasbläser die Kapillaren unmittelbar so geschnitten werden, daß eine geeignete auch bei mikroskopischer Betrachtung scharfkantig erscheinende Öffnung erhalten wurde[3]). Der Durchmesser der Kapillare wurde an dem abgeschnittenen Stück unter dem Mikroskop mit Okular- und Objektivmikrometer (0·01 mm von Zeiß) auf 0·0001 cm gemessen. Die so hergestellte Kapillare wurde durch Erhitzen von der adsorbierten Wasserhaut befreit und in heißem Zustand voll Quecksilber gesaugt. Diese Art der Füllung erschwerte bei den Flüssigkeiten, die dazu neigen, das Aufsteigen zwischen dem Quecksilber und der Innenwand der Kapillare. Bei einigen Flüssigkeiten wie Pentan und Äthylmerkaptan war dieses „Kriechen", das die Messung der Grenzflächenspannung unmöglich machte, nicht zu verhindern.

Da die Tropfen durch geringste Erschütterungen vorzeitig abfielen, wurde die Kapillare erschütterungsfrei auf einem 6 cm dicken Eichenbrett aufgestellt, das zwischen zwei Gurtbögen in einem Kellergewölbe befestigt war. Die um $\pm 2°$ schwankende Temperatur dieses

[1]) Über den Vorgang der Tropfenbildung siehe H. Neumann und R. Seeliger, Z. Physik **114** (1939) 571. [2]) W. D. Harkins und W. W. Ewing, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 2595. [3]) Kapillaren aus Gehlberg-Glas waren am geeignetsten.

Raumes von 18° C ersparte einen Thermostaten. Zur Erprobung der Anordnung wurde die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Luft gemessen. Die Werte schwankten zwischen 472 und 477 dyn/cm. Da der Wechsel im Kohlensäure-[1]) und Wassergehalt der Zimmerluft dafür verantwortlich zu sein schien, wurde die Austrittsöffnung der Kapillaren durch eine Meßkammer von der Zimmerluft abgeschlossen. Diese Meßkammer bestand aus einem verglasten Gerüst von Winkelmessing, war durch eine festschraubbare Tür verschlossen und mit einer Vorrichtung versehen, die es ermöglichte, von außen ein in der Kammer befindliches Wägegläschen so unter die Kapillare zu schwenken, daß die Tropfen aufgefangen werden konnten. Durch die Kammer wurde mit einem Gebläse Luft gedrückt, die in je einer 3-l-Flasche mit Natronkalk und körniger Aktivkohle von Wasser, Kohlensäure und den aus dem Gebläse herrührenden Öldämpfen befreit wurde. Es wurde dann eine Oberflächenspannung von 480 dyn/cm gemessen, die über dem von Harkins und Ewing[2]) im Vakuum bestimmten Wert von 476 dyn/cm liegt[3]), aber dem von Bosworth (a. a. O.) in kohlensäurefreier Luft bestimmten Wert von 482 dyn/cm nahekommt.

Die Messung der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen organische Flüssigkeiten und deren Mischungen geschah nun wie folgt: 6 cm³ der Flüssigkeit wurden in ein Wägegläschen gefüllt, dieses in die Kammer gesetzt, die verschlossen wurde. Das Gebläse wurde für 3 Minuten angestellt, dann das Wägegläschen unter die Kapillare gebracht, zwei Tropfen aufgefangen, das Wägegläschen herausgenommen, die Flüssigkeit mit einer fein ausgezogenen Glaskapillare abgesaugt und das Wägeglas 30 Sekunden in einen Trockenschrank von 100° gestellt, wo letzte Reste von Flüssigkeit verdampften. Nach dem Abkühlen wurde das Wägegläschen mit den Tropfen gewogen. Da bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung diese durch das um den Auftrieb verminderte Tropfengewicht überwunden wird, muß zur Berechnung des Auftriebes die Dichte der Flüssigkeit bekannt sein. Da der Auftrieb im Mittel 10% des Tropfengewichtes beträgt, braucht die Dichte nur auf 1% genau bekannt zu sein, da der gesamte Meßfehler 0·3% beträgt. Die Dichtebestimmung geschah so,

[1]) Bosworth, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 1353. [2]) W. D. Harkins und W. W. Ewing, loc. cit. [3]) Zu der Erscheinung, daß in Gegenwart von Luft eine höhere Grenzflächenspannung des Quecksilbers gemessen wird als im Vakuum, siehe H. Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1930, Bd. I, S. 109.

daß die Einwage einer jeden Konzentration in einem geeichten Meßkolben von 20 cm³ Inhalt erfolgte. Mit dem Gesamtgewicht der Lösung waren dann die zur Berechnung der Dichte notwendigen Größen vorhanden. Mit den 20 cm³ Lösung konnten dreimal zwei Tropfengewichte bestimmt werden, so daß über sechs Tropfengewichte bei jeder Konzentration gemittelt wurde.

Die Meßfehler betragen 0·1 bis 0·3 %. Bei einem System (Äthanol —Wasser) erreichen sie 1 %. Der Fehler von 0·1 bis 0·3 % ist im Wesentlichen durch Schwankungen der Tropfengröße bedingt. Er stimmt überein mit dem Fehler des Mittelwertes aus den sechs gemessenen Tropfengewichten. Demgegenüber fallen die Fehler im Kapillarenradius (0·01 %), der Wägung (0·01 %) und der Korrektionstabelle (0·1 %) nicht ins Gewicht.

Die Substanzen wurden unter Verwendung reinster Ausgangsmaterialien auf das sorgfältigste gesäubert. Lediglich Paraffinöl wurde in der Qualität DAB 6 verwendet. Es zeigte keine Reaktion mit Schwefelsäure. Für die Reinigung des größten Teiles der Substanzen habe ich Herrn Dr. H. Rössler zu danken.

C. Meßergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 bis 18 zusammengestellt. Es bedeuten: A, B, C, F die Kapillaren, mit denen die betreffenden Systeme gemessen wurden. Die Radien der Kapillaren sind vor den Tabellen zusammengestellt. Ferner ist: w das Tropfengewicht in Gramm, ϱ die Dichte, γ die Grenzflächenspannung gegen Quecksilber in dyn/cm, z (nur in Tabelle 19) die Anzahl der Tropfen, die bei einer Einzelbestimmung aufgefangen wurden, c der Molenbruch der in der Tabellenüberschrift zuerst genannten Substanz. In Tabelle A sind die Grenzflächenspannungen der unvermischten Stoffe gegen Quecksilber dargestellt, die sich aus unseren Messungen und aus den Messungen von Harkins und Mitarbeitern ergeben. Während die Harkinsschen γ-Werte von Hexan in CCl_4 mit unseren Werten fast innerhalb der Meßfehler übereinstimmen, sind bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse an anderen Flüssigkeiten Differenzen bis zu 5 % festzustellen. Nun folgt aus unseren Messungen der γ-Wert von z. B. Äthanol nicht nur aus der Einzelbestimmung an Äthanol, sondern auch aus der Extrapolation des Kurvenverlaufes der (γ, c)-Kurve auf $c=1$. Dabei ergeben sich für Äthanol Grenzen von 380 und 382 dyn/cm, innerhalb deren auch

Tabelle A.

Quecksilber in	Kapillare	w	γ (Du)	γ (Ha)
Luft	A	0·2351	380·0	476·0
Benzol	A	0·1883	366·0	357·0
Hexan	F	0·1620	380·0	378·0
Heptan	A	0·1914	376·2	—
Oktan	—	—	—	375·0
Nonan	B	0·1880	372·5	—
Paraffinöl	A	0·1914	371·8	—
Methanol	A	0·1987	384·0	—
Äthanol	A	0·1953	381·6	364·0
n-Propanol	A	0·1935	379·1	368·0
i-Propanol	A	0·1970	384·0	—
n-Butanol	A	0·1931	377·0	—
t-Butanol	A	0·1969	384·0	—
Hexanol	A	0·1886	368·5 372·0	—
Cyclopentanol	A	0·1892	364·8	—
Chlorbenzol	B	0·1857	354·2	—
Brombenzol	C	0·1520	314·0	—
CCl_4	A	0·1962	358·5	362·0
CS_2	A	0·1804	341·0	363·0
Wasser	A	0·2010	385·1	375·0

Tabelle 1. Methanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
1·000	0·789	0·1987	384·0
0·970	0·780	0·1936	380·0
0·944	0·772	0·1943	380·0
0·924	0·768	0·1932	377·8
Mischungslücke			

Tabelle 2. Äthanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·109	0·722	0·1917	376·9
0·258	0·725	0·1916	376·2
0·346	0·732	0·1920	377·0
0·454	0·736	0·1918	376·7
0·562	0·740	0·1924	377·7
0·654	0·750	0·1926	377·7
0·747	0·758	0·1930	378·0
0·830	0·766	0·1937	379·0
0·900	0·775	0·1941	379·3
1·000	0·787	0·1953	381·6

Tabelle 3. *n*-Propanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·059	0·720	0·1911	375·7
0·143	0·725	0·1911	375·5
0·185	0·727	0·1908	375·3
0·375	0·740	0·1913	375·7
0·476	0·745	0·1919	376·0
0·571	0·755	0·1922	376·2
0·690	0·765	0·1926	377·0
0·770	0·774	0·1929	377·2
0·894	0·786	0·1936	378·1
1·000	0·803	0·1945	379·1

Tabelle 4. *n*-Butanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·135	0·727	0·1915	376·0
0·239	0·736	0·1914	375·8
0·356	0·744	0·1911	375·0
0·609	0·766	0·1918	375·6
0·607	0·766	0·1917	375·6
0·744	0·781	0·1924	376·0
0·847	0·791	0·1920	375·5
0·906	0·795	0·1926	376·4
1·000	0·809	0·1931	377·0

Tabelle 5. *n*-Hexanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·072	0·724	0·1904	374·3
0·140	0·732	0·1900	373·6
0·219	0·738	0·1896	372·3
0·219	0·740	0·1894	372·1
0·297	0·741	0·1891	371·3
0·310	0·746	0·1892	371·5
0·403	0·758	0·1888	370·2
0·506	0·770	0·1880	368·3
0·592	0·778	0·1888	370·0
0·687	0·789	0·1890	370·0
0·840	0·798	0·1888	369·1
0·877	0·805	0·1887	368·8
1·000	0·822	0·1886	368·5

Tabelle 6. Hexadecanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·0000	0·718	0·1914	376·2
0·0012	0·719	0·1904	374·3
0·0036	0·719	0·1881	370·0
0·0075	0·716	0·1874	368·7
0·0102	0·719	0·1872	368·0
0·0148	0·719	0·1867	367·0

Mischungslücke

Tabelle 7. *i*-Propanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·093	0·721	0·1917	376·6
0·182	0·724	0·1917	376·5
0·298	0·730	0·1918	376·7
0·378	0·734	0·1921	377·0
0·477	0·743	0·1923	377·5
0·552	0·745	0·1927	378·0
0·682	0·754	0·1931	378·9
0·777	0·761	0·1935	379·0
0·893	0·772	0·1952	381·0
1·000	0·785	0·1970	384·0

Tabelle 8. *t*-Butanol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·108	0·723	0·1920	377·2
0·234	0·730	0·1927	378·0
0·327	0·732	0·1926	378·0
0·441	0·738	0·1930	378·6
0·546	0·745	0·1933	378·6
0·658	0·753	0·1940	379·8
0·755	0·757	0·1944	380·6
0·826	0·764	0·1952	381·4
0·917	0·775	0·1965	383·3
1·000	0·780	0·1969	384·0

Tabelle 9. *n*-Propanol—Nonan (B).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·745	0·1880	372·5
0·099	0·746	0·1879	372·5
0·191	0·749	0·1878	372·1
0·279	0·751	0·1883	372·7
0·391	0·755	0·1883	372·5
0·478	0·760	0·1885	372·5
0·473	0·760	0·1886	372·6
0·578	0·767	0·1887	372·7
0·702	0·772	0·1887	372·5
0·786	0·781	0·1890	373·0
0·810	0·783	0·1896	374·0
0·941	0·796	0·1903	375·2
1·000	0·803	0·1945	379·1

Tabelle 10. Cyclopentanol—Paraffinöl (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·879	0·1914	371·0
0·119	0·886	0·1909	370·0
0·182	0·886	0·1903	369·0
0·380	0·890	0·1904	369·2
0·430	0·893	0·1905	368·9
0·527	0·897	0·1903	368·4
0·613	0·906	0·1902	368·2
0·704	0·901	0·1897	367·8
0·808	0·915	0·1895	366·2
0·898	0·924	0·1898	366·7
1·000	0·948	0·1892	364·8

Tabelle 11. Tetrachlorkohlenstoff—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·172	0·825	0·1887	367·5
0·357	0·982	0·1889	364·3
0·456	1·059	0·1897	362·9
0·600	1·182	0·1905	360·8
0·765	1·344	0·1925	360·0
0·840	1·417	0·1931	359·1
0·900	1·480	0·1953	360·0
1·000	1·596	0·1962	358·5

Tabelle 12. Tetrachlorkohlenstoff—Paraffinöl (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·879	0·1914	371·0
0·072	0·896	0·1893	368·5
0·150	0·911	0·1886	366·1
0·210	0·921	0·1887	365·5
0·382	0·942	0·1869	361·9
0·484	1·003	0·1864	359·0
0·586	1·029	0·1865	358·0
0·704	1·107	0·1873	357·8
0·772	1·184	0·1886	357·8
0·834	1·250	0·1895	357·4
0·889	1·327	0·1907	357·3
0·901	1·408	0·1923	357·3
0·967	1·502	0·1940	357·8
1·000	1·598	0·1940	358·5

Tabelle 13. Schwefelkohlenstoff—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	376·2
0·136	0·772	0·1885	370·5
0·243	0·803	0·1856	363·0
0·318	0·827	0·1842	360·3
0·418	0·866	0·1929	356·8
0·528	0·912	0·1818	353·4
0·600	0·949	0·1812	351·0
0·713	1·020	0·1807	348·0
0·788	1·066	0·1805	347·1
0·886	1·150	0·1803	344·1
1·000	1·267	0·1804	341·0

Tabelle 14. Benzol—Heptan (A).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1914	367·2
0·142	0·730	0·1904	374·6
0·292	0·749	0·1899	372·1
0·389	0·765	0·1896	371·3
0·504	0·782	0·1888	370·0
0·622	0·799	0·1886	368·8
0·723	0·817	0·1883	367·9
0·779	0·831	0·1884	367·4
0·852	0·839	0·1884	367·2
0·942	0·860	0·1884	367·0
1·000	0·879	0·1883	366·0

Tabelle 15. Äthanol—Wasser (A).

c	ϱ	w	γ
0·0000	0·788	0·1953	381·6
0·141	0·805	0·1963	382·0
0·384	0·840	0·1963	381·4
0·402	0·842	0·1960	380·4
0·503	0·861	0·1962	380·4
0·603	0·881	0·1966	380·4
0·701	0·905	0·1882	382·7
0·764	0·924	0·1986	383·2
0·930	0·967	0·1990	382·5
0·287	0·822	0·1963	381·4
1·000	1·000	0·2010	385·1

Tabelle 16. Chlorbenzol—Heptan (B).

c	ϱ	w	γ
0·000	0·718	0·1759	376·0
0·094	0·765	0·1856	367·0
0·193	0·797	0·1821	360·5
0·298	0·830	0·1805	356·0
0·490	0·894	0·1803	354·3
0·591	0·931	0·1808	354·0
0·391	0·862	0·1797	354·1
0·694	0·975	0·1812	353·8
0·792	1·010	0·1811	353·0
0·903	1·061	0·1833	355·2
1·000	1·104	0·1857	354·2

Tabelle 17. Äthylmerkaptan—Heptan (C).

c	ϱ	w	γ
0·00000	0·718	0·1726	376·0
0·00083	0·740	0·1535	335·0
0·00225	0·740	0·1543	337·0
0·00817	0·740	0·1553	340·0
0·0411	0·741	0·1558	340·0
0·0951	0·743	0·1608	351·0

Tabelle 18. Brombenzol—Heptan (C).

c	ϱ	w	γ
0·0000	0·718	0·1726	376·0
0·0066	0·740	0·1606	351·0
0·0278	0·755	0·1442	320·0
0·0958	0·796	0·1400	308·0
0·2000	0·863	0·1400	308·0
0·392	0·994	0·1403	306·0
0·490	1·063	0·1431	307·0
0·593	1·142	0·1438	307·0
0·694	1·220	0·1458	310·0
1·000	1·494	0·1520	314·0

Tabelle 19.

Einzelbestimmungen der Tropfengewichte von Äthanol—Heptan.

c	z	w_1	z	w_2	z	w_3	$\bar{w}$
0·109	2	0·1918	4	0·1917	2	0·1917	0·1917
0·258	2	0·1914	2	0·1914	2	0·1919	0·1916
0·346	2	0·1920	1	0·1918	2	0·1921	0·1920
0·454	2	0·1920	2	0·1916	5	0·1918	0·1918
0·562	3	0·1924	2	0·1920	3	0·1929	0·1924
0·654	2	0·1926	4	0·1921	1	0·1930	0·1926
0·747	2	0·1931	4	0·1930	4	0·1930	0·1930
0·830	2	0·1939	1	0·1930	5	0·1934	0·1934
0·900	2	0·1940	3	0·1941	3	0·1942	0·1941
1·000	2	0·1951	3	0·1955	3	0·1953	0·1953

das Ergebnis der Messung an reinem Äthanol liegt. In Tabelle 19 sind als Beleg die Bestimmungen der Tropfengewichte für die verschiedenen Konzentrationen der Äthanol—Heptan-Lösungen zusammengestellt. Es ist dort auch angegeben, wie viele Tropfen jeweils bei einer Einzelbestimmung aufgefangen wurden. Die Meßpunkte sind in Abb. 5 graphisch dargestellt. Aus diesen Gründen möchten wir unsere Werte für richtig halten.

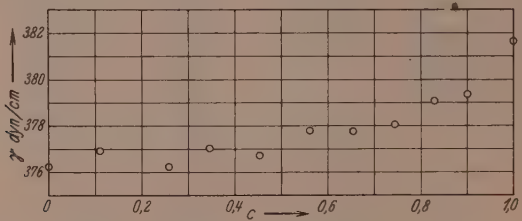


Abb. 5. Lage der Meßpunkte des Systems Äthanol—Heptan.

Die Meßpunkte sind in allen übrigen Abbildungen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit eingezeichnet.

Radien der Kapillaren.

Kapillare: A $r = 0{\cdot}1141$ cm
B $r = 0{\cdot}1127$ cm
C $r = 0{\cdot}1009$ cm
F $r = 0{\cdot}09258$ cm.

D. Auswertung.

Eine Lösung von sehr wenig *n*-Hexanol in Wasser hat die Oberflächenspannung des reinen *n*-Hexanols. Diese Erscheinung ist noch an vielen wässerigen Lösungen zu beobachten, sie wird als Oberflächenaktivität des in Wasser gelösten Stoffes bezeichnet. Wie sich analytisch zeigen läßt[1]), ist der oberflächenaktive Lösungsbestandteil in der Oberfläche angereichert. Die Erscheinung der Oberflächenaktivität ist vornehmlich an Lösungen im Wasser studiert worden. Für die Oberflächenaktivität homologer Alkohole gilt zwar die Traubesche Regel[2]) (Zunahme der Oberflächenaktivität mit wachsender Kettenlänge), doch fehlt es noch an einer einwandfreien molekular

[1]) M. Benson, J. physic. Chem. 7 (1903) 532. [2]) Siehe hierzu die zusammenfassenden Darstellungen bei H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1930 und G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenlösungen, Leipzig 1928.

physikalischen Deutung der Erscheinung der Oberflächenaktivität und der ihr an Grenzflächen zweier Flüssigkeiten entsprechenden Erscheinung, der Grenzflächenaktivität. Auf der Grundlage unserer heutigen Kenntnisse über die mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften nichtwässeriger Flüssigkeiten, die wir insbesondere der Arbeit von K. L. Wolf[1]) und Mitarbeitern verdanken, ist zu erwarten, daß außer der Orientierungspolarisation, der Raumbeanspruchung, den Mischungswärmen und anderen Eigenschaften auch Erscheinungen wie die der Oberflächenaktivität und Grenzflächenaktivität aus den

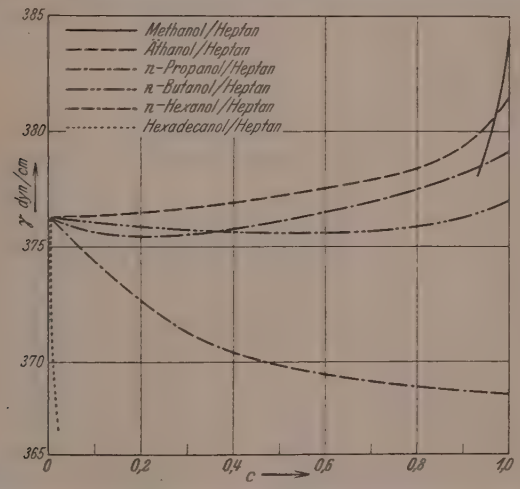


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen normaler Alkohole mit Heptan.

Eigenschaften der beteiligten Moleküle verstanden werden können. Die erste Arbeit in dieser Richtung wurde von H. G. Trieschmann[2]) unternommen. Es zeigte sich, daß man sehr wohl versuchen kann, aus den zwischenmolekularen Kräften zu erklären, warum an einem Stoffpaar Oberflächenaktivität auftritt und an einem anderen nicht.

Bei den vorliegenden Meßergebnissen fällt nun an den Systemen Alkohol—Heptan (Abb. 6) folgendes auf: Es ist nicht nur in der homologen Reihe der Alkohole aufsteigend eine zunehmende Grenzflächenaktivität zu beobachten, die durchaus dem Verhalten der

[1]) Siehe z. B. K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237. [2]) H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 328.

Systeme Alkohol—Wasser entsprechen würde, sondern in den Lösungen der niederen Alkohole ist der Kohlenwasserstoff Heptan der grenzflächenaktive Bestandteil der Lösung. Aus den Kurven der Abb. 6 ist sehr gut das Hinüberwechseln der Grenzflächenaktivität von dem Mischungsbestandteil Kohlenwasserstoff zu dem Mischungsbestandteil Alkohol zu sehen, wenn man in der homologen Reihe der Alkohole zu höheren Gliedern aufsteigt. Während die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung der Lösungen von Methanol und Äthanol in Heptan gegen Quecksilber noch den für Grenzflächenaktivität typischen Kurvenverlauf ganz ausgesprochen zeigen — im System Methanol—Heptan würde, wenn keine Mischungslücke vorhanden wäre, bereits bei einem Molenbruch von 0·15 von Heptan die Grenzflächenspannung von Heptan selbst erreicht, d. h. wenn auf 85 Methanol-Moleküle 15 Heptan-Moleküle kommen — ist bei den „Übergangsgliedern" *n*-Propanol und *n*-Butanol keine Grenzflächenaktivität zu beobachten. Beim *n*-Hexanol angedeutet, beim Hexadecanol jedoch schon vollkommen ausgeprägt, ist der Alkohol der grenzflächenaktive, d. h. der in der Grenzfläche angereicherte Bestandteil der Mischung. Da jede Anreicherung eines Mischungspartners an einer Grenzfläche eine Adsorption ist, wäre also als Ergebnis festzuhalten, daß es bei Mischungen von Alkoholen mit einem Kohlenwasserstoff von der Kettenlänge des Alkohols und des Kohlenwasserstoffes abhängt, welcher Mischungspartner vom Quecksilber stärker adsorbiert wird. Ein anderes Beispiel für die Aktivität eines Kohlenwasserstoffes in Mischung mit einem Alkohol siehe Abb. 6a (Nonan-*n*-Propanol). Es ist also keineswegs der polare Charakter eines Moleküls ausschließlich dafür verantwortlich, daß dieses am Quecksilber adsorbiert wird. Die in den Alkoholmolekülen enthaltene polare Gruppe scheint lediglich für die Stärke der Adsorption im Vergleich zu einem entsprechenden Molekül ohne polare Gruppe der Grund zu sein. Denn von den gleich langen Molekülen Heptan und *n*-Hexanol wird der Alkohol stärker adsorbiert als der Kohlenwasserstoff. Die Tatsache des Wettbewerbes zwischen einem Kohlenwasserstoff und einem Alkohol um die Besetzung der Grenzfläche des Metalles steht im Gegensatz zu der Tatsache, daß für die Adsorption an Wasser polare Gruppen entscheidend sind. Es bildet z. B. kein Kohlenwasserstoff eine Oberflächenlösung an Wasser und für die Grenzflächenspannung von Lösungen von Fettsäuren in Benzol gegen Wasser gilt die Traubesche Regel genau so, wie für wässerige Lösungen,

d. h. schon das niedrigste Glied, in diesem Fall die Ameisensäure, wird am Wasser adsorbiert und nicht das Lösungsmittel Benzol[1]). In diesem wesentlichen Unterschied in dem Verhalten von Lösungen gegen Quecksilber gegenüber ihrem Verhalten gegen Wasser dürfte ein Hinweis dafür zu sehen sein, welcher Natur die Kräfte zwischen einem Metall und einem adsorbierten Molekül der hier betrachteten organischen Stoffe sind. Während bei der Adsorption an Wasser die Dipol-Dipolanziehung die Adsorption bewirkt, ist es bei der Adsorption an Metallen wohl denkbar, daß eine spezifische metallische Restvalenz- bzw. Wechselwirkungsenergie von Bedeutung sein könnte.

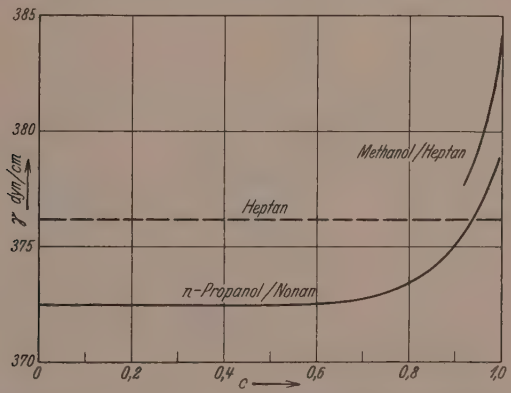


Abb. 6a) Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen von Methanol mit Heptan und *n*-Propanol mit Nonan.

Doch ist zu weiteren Schlüssen in dieser Hinsicht weit mehr Meßmaterial notwendig, als bis jetzt vorliegt.

Bei den Systemen Quecksilber—Alkohol—Heptan gilt zwar der allgemeine Satz, daß der Stoff in den Grenzfläche angereichert wird, der die Grenzflächenspannung erniedrigt (Gibbssche Adsorptionsisotherme), also der Stoff von den beiden miteinander gemischten, der die kleinere Grenzflächenspannung besitzt.

Das braucht nicht zu bedeuten, daß immer an der Grenzfläche der Mischung von zwei Flüssigkeiten mit verschieden großen Grenzflächenspannungen die Moleküle der Flüssigkeit mit der kleineren Grenzflächenspannung angereichert sein müssen. Das zeigen deutlich

[1]) Harkins und Humphry, J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) 242.

die Systeme CCl_4-Heptan, CCl_4-Paraffinöl und CS_2-Heptan, an denen keine Grenzflächenaktivität zu beobachten ist (Abb. 7). Obwohl die Grenzflächenspannung von CS_2 gegen Quecksilber um 35 dyn/cm geringer ist als die des Heptans ist, verläuft die γ, c-Kurve fast linear, etwa wie bei dem Kohlenwasserstoffpaar Benzol—Heptan (Abb. 8). Demgegenüber ist bei Methanol-Heptan mit der starken Grenzflächenaktivität gegen Quecksilber die Differenz in den Grenzflächenspannungen nur 8 dyn/cm. Es ist also auch nicht die Möglichkeit, eine Grenzfläche kleinster Spannung aufzubauen, die entscheidende

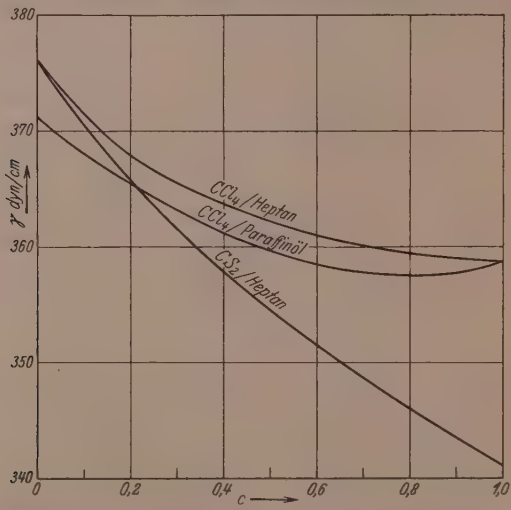


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen von CCl_4 und CS_2 mit Heptan und CCl_4 mit Paraffinöl.

Ursache der Anreicherung in der Grenzfläche. Es ist also, um bei dieser thermodynamischen Betrachtungsweise zu bleiben, so daß die Anreicherung in der Grenzfläche nicht dadurch bestimmt wird, daß die freie Energie der Grenzfläche ein Minimum wird, d. h., daß die Grenzflächenspannung möglichst klein sein muß, sondern es ist so, daß die freie Energie des Systems Grenzfläche + Lösung ein Minimum wird, wenn sich das Konzentrationsgleichgewicht zwischen dem Innern der Lösung und der Grenzfläche einstellt. Das bedeutet, daß die Anreicherung in der Grenzfläche von der Bilanz der Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekülen und dem Metall einerseits

und den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel andererseits abhängt. Mit andern Worten: faßt man die Grenzfläche und die Lösung je als eine Phase für sich auf, so wird der Verteilungskoeffizient eines gelösten Stoffes in jeder der beiden Phasen geregelt. Das stimmt ausgezeichnet damit überein, daß starke Grenzflächenaktivität in der Nähe von einer Mischungslücke zu beobachten ist[1]), wie hier an den Beispielen Methanol-Heptan und Hexadekanol—Heptan. Es wird in beiden Fällen der Stoff mit der kleineren Grenzflächenspannung in der Grenzfläche angereichert, der in

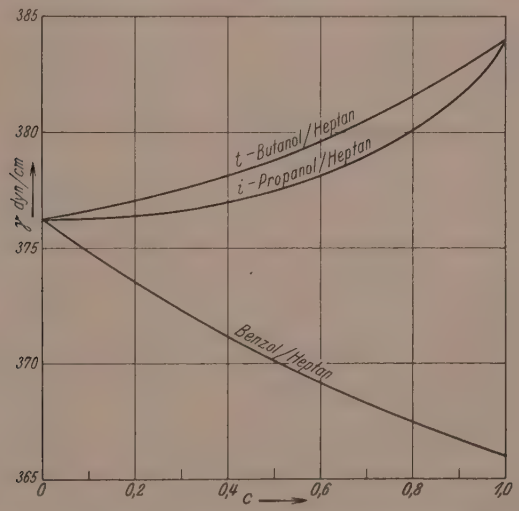


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen von *i*-Propanol, *t*-Butanol und Benzol mit Heptan.

der Nähe der Mischungslücke in der geringeren Konzentration vorhanden ist. Es bleibt abzuwarten, ob sich noch weitere Beispiele unter diesem Gesichtspunkt ordnen lassen.

III. Die Grenzflächenspannung der reinen Alkohole.

Zeichnet man die Grenzflächenspannungen der reinen Alkohole gegen Quecksilber als Funktion der Kettenlänge, d. h. bei den normalen Alkoholen der in den Molekülen enthaltenen Anzahl von *C*-Atomen auf, so ist eine sehr einfache Gesetzmäßigkeit zu erkennen

[1]) Siehe hierzu die Dissertation von H. Klapproth, Halle 1940.

(Abb. 9). Die Grenzflächenspannungen der normalen Alkohole nehmen linear mit der Kettenlänge ab. Und zwar lassen sich die Grenzflächenspannungen der von uns gemessenen Alkohole durch die Gleichung

$$\gamma = -2{\cdot}4 \cdot n + 386{\cdot}3$$

darstellen. Eine entsprechende Gleichung gilt für die normalen Kohlenwasserstoffe (Abb. 10). Die Grenzflächenspannungen der

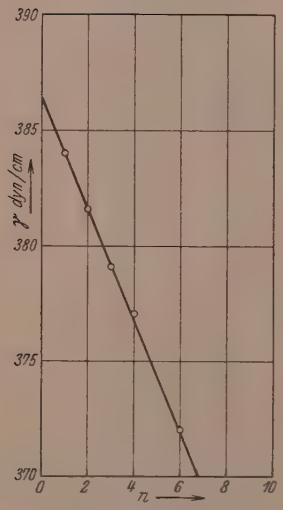


Abb. 9. Grenzflächenspannung der normalen Alkohole gegen Quecksilber als Funktion der Kettenlänge.

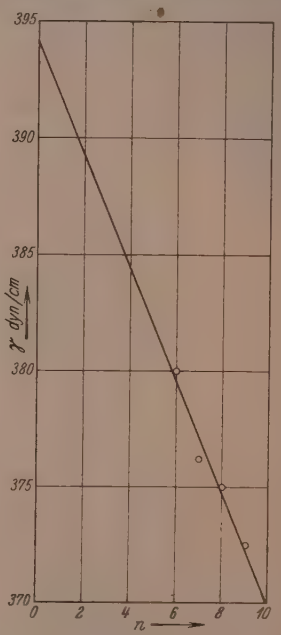


Abb. 10. Grenzflächenspannung der Kohlenwasserstoffe gegen Quecksilber als Funktion der Kettenlänge.

Kohlenwasserstoffe liegen auf einer Geraden, deren Gleichung lautet

$$\gamma = -2{\cdot}4 \cdot n + 394{\cdot}3.$$

Es ist sicher kein Zufall, daß beide Geraden die gleiche Neigung besitzen. Von einer weiteren Auswertung dieser Tatsachen soll jedoch Abstand genommen werden, bis weiteres Meßmaterial beigebracht werden kann.

Eine weitere interessante Erscheinung ergibt sich, wenn man in Heptan anstatt eines Alkohols einen entsprechenden Thioalkohol

auflöst und dann die Grenzflächenspannung gegen Quecksilber mißt. Es zeigt sich im Falle Äthanol und Äthylmerkaptan (Tabelle 17) ein Übergang zu einer derart ausgesprochenen Kapillaraktivität, daß noch bei einem Molenbruch von 0·00083 kein Anstieg zu der Grenzflächenspannung des Heptans festzustellen ist. Da Lösungen von Merkaptan, die konzentrierter sind als $c = 0{\cdot}1$, sowie reines Merkaptan aus den oben dargelegten Gründen nicht zu messen waren, ist der Wert der Grenzflächenspannung des Merkaptans nicht bekannt. Da jedoch die Grenzflächenspannungen verdünntester Lösungen noch um

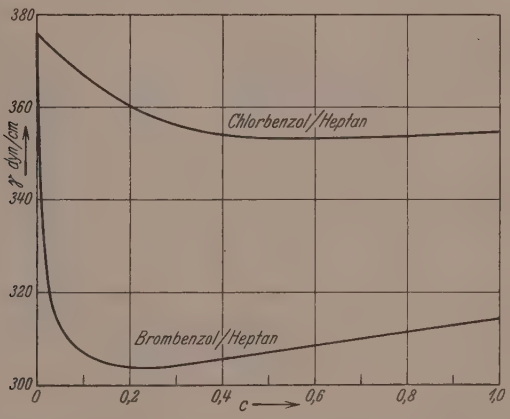


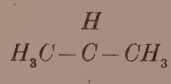
Abb. 11. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen von Chlorbenzol und Brombenzol mit Heptan.

einen Wert von 340 dyn/cm schwanken, scheint dieser Wert der des Merkaptans selber zu sein.

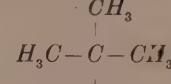
Entsprechend dem Schritt vom Sauerstoff zum Schwefel in der polaren Gruppe *OH* bzw. *SH* wurde das Systempaar Chlorbenzol—Heptan und Brombenzol—Heptan untersucht. Es zeigte sich die gleiche Wirkung (Abb. 11), eine sehr starke Vertiefung der Grenzflächenaktivität. Bei dem System Brombenzol—Heptan konnte auch der Abfall der Grenzflächenspannung von dem Wert des Heptans auf den des Brombenzols gemessen werden. Dabei durchläuft die γ, c-Kurve ein Minimum.

Welche entscheidende Rolle neben der polaren Gruppe eines Moleküls und der Stellung eines Bestandteils der polaren Gruppe im periodischen System der Elemente der Kettenlänge des Moleküls

zukommt, konnte noch am Beispiel zweier verzweigter Alkohole gezeigt werden. Isopropanol und tertiär-Butylalkohol haben innerhalb der Meßfehler genau die gleiche Grenzflächenspannung gegen Quecksilber. Wie die Formeln zeigen, haben beide Alkohole die gleiche Kettenlänge. Die Anzahl der Ketten scheint überhaupt keine Rolle zu spielen.



i-Propanol.



t-Butanol.

IV. Grenzflächenspannung und Reibungskoeffizient.

Hardy[1]) und Mitarbeiter haben in einer Reihe von Untersuchungen die statischen Reibungskoeffizienten der verschiedensten Materialien bei Gegenwart einfacher Stoffe bekannter Konstitution als Schmiermittel gemessen. Es wurden Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw. homologer Reihen als Schmiermittel benutzt. Es zeigt sich die gleiche, einfache, gesetzmäßige Beziehung zwischen den Reibungskoeffizienten und der Kettenlänge der Schmiermittelmoleküle: innerhalb der homologen Reihe nimmt der Reibungskoeffizient mit der zunehmenden Kettenlänge linear ab. Die Gleichung für die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten μ von der Anzahl der C-Atome lautet

$$\mu = a \cdot n + b,$$

wo a und b Konstanten sind. Für die homologen Reihen der Paraffine und der normalen Alkohole ist die Konstante a identisch, d. h. die Neigung der μ, n-Kurven gegen die Abszissenachse ist in beiden Reihen dieselbe. Die Konstanten b sind verschieden, sie hängen von dem geschmierten Material (Glas, verschiedene Stähle und Phosphorbronze) und von der chemischen Natur des Schmiermittels ab. Es liegt nahe, nach einer Beziehung zwischen dem Reibungskoeffizienten und der Grenzflächenspannung zu suchen, da für beide Größen offenbar dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt. Diese Beziehung ist leicht gefunden: für die Reibungskoeffizienten bei Gegenwart von Paraffinen oder Alkoholen gilt, unabhängig vom Material

$$\mu = -0{\cdot}022 \cdot n + b.$$

[1]) Vergleiche die zusammenfassende Darstellung und Literaturzusammenstellung über die Hardyschen Arbeiten bei N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1938, S. 227 u. f.

Für die Grenzflächenspannung gilt:

$$\gamma = -2{\cdot}4 \cdot n + C.$$

Dann ist

$$\mu = 0{\cdot}00916\gamma + B.$$

Diese, zunächst empirisch gefundene, Beziehung ist sicher der Ausdruck eines inneren, ursächlichen Zusammenhanges zwischen den betrachteten Größen. Die Grenzflächenspannung ist nämlich durch die bekannte Dupréssche Gleichung

$$\gamma = \delta_1 + \delta_2 - W_a$$

mit den Oberflächenspannungen und der freien Adhäsionsarbeit W_a der beteiligten Stoffe verknüpft. Die Oberflächenspannungen ihrerseits stehen in einem einfachen Zusammenhang mit den Verdampfungs- und Sublimationswärmen[1]). Damit ist das Wesen der Beziehungen zwischenmolekularer Kräfte zum Reibungskoeffizienten und der Weg zur Erforschung dieser Beziehungen skizziert.

Bei den Ausführungen der Messungen unterstützte mich Fräulein W. Quinque. Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf danke ich für seine Anteilnahme an dieser Untersuchung.

[1]) H. Dunken, H. Klapfroth, K. L. Wolf, Kolloid-Z. **91** (1940) 232.

Über die Zerstörung des Strontiumsulfids.

Von

Ernst Streck.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 31. 8. 40.)

1. Es wird die Zerstörung des Strontiumsulfids untersucht und festgestellt, daß die Zerstörungsflüsse im wesentlichen am *SrS*-Phosphor (mit Schwermetall- und Schmelzzusätzen) auftreten, während das reine Ausgangsmaterial *SrS* nur geringe Verfärbung erleidet.

2. Es wird nachgewiesen, daß von den äußeren Einflüssen nur die Feuchtigkeit zerstörend wirkt, während an trockenen Präparaten weder das Licht noch Gase verfärben.

3. Es wird versucht, die bei der Zerstörung des *SrSBi*-Phosphors auftretenden chemischen Reaktionen darzustellen.

4. Eine Reihe von Bindemitteln zur Konservierung dieses Leuchtstoffes werden untersucht. Die Lacke dürfen keine hydrolytische Spaltung erfahren, und das Entstehen einer freien Säure im Lack muß ausgeschaltet sein. Mit einem Naturharzlack konnte ein besonders gutes Ergebnis erzielt werden.

Die wegen ihrer langen Nachleuchtdauer in der Praxis sehr häufig benutzten Strontiumsulfidphosphore besitzen leider eine geringe Beständigkeit und erfahren an der Luft in kurzer Zeit eine Verfärbung, wodurch ein starkes Nachlassen der Phosphorescenzfähigkeit hervorgerufen wird. Es wurden von uns untersucht sowohl *SrSBi*-Phosphore, die man durch Glühen (15 Minuten bei 700° bis 800°)[1]) des Ausgangsmaterials *SrS*, das mit 0·08 g *Bi* pro Gramm *SrS* und dem Schmelzzusatz Na_2SO_4 vermischt wird, erhält, als auch *SrS*-Leuchtstoffe[2]) der Technik, die den einfachen Weg der Herstellung aus den Ausgangsstoffen in einem Arbeitsgang beschreitet[3]). Ähnlich wie bei der Präparation des phosphorescenzfähigen Zinksulfids, so ist auch bei der Präparation dieser *SrSBi*-Phosphore auf eine einwandfrei saubere Darstellung des Ausgangsmaterials *SrS* Wert zu legen wegen der großen Empfindlichkeit dieser Substanz gegen

[1]) Lenard-Schmidt-Tomaschek, Handb. d. exper. Physik. I. Teil, S. 326. [2]) Von der I.G. Farbenindustrie Höchst dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. [3]) H. Rupp, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung. S. 72/73.

Schwermetalle. Die Präparation kann hier nach der bekannten Weise durch Glühen im Tiegel erfolgen oder nach der in einer anderen Arbeit beschriebenen Quarzröhrchenmethode[1]), die gerade wegen der großen Verdampfungsverluste beim Glühen und der geringen Luftbeständigkeit der Erdalkaliphosphore vorteilhaft ist. Die Darstellung des Ausgangsmaterials *SrS* geschieht am besten durch Reduktion des Strontiumcarbonats oder -oxyds mittels pulverisierten reinsten Schwefels durch Glühen. Auf diese Weise erhält man zwar kein reines *SrS*; ein Teil des Schwefels wird zu Sulfat oxydiert. Außerdem sind immer noch geringe Mengen von *SrO* und $SrCO_3$ vorhanden.

Das Grundmaterial *SrS* ist ein weißes, manchmal auch grauweißes Pulver[2]), bekommt aber beim Aufbewahren eine gelbliche Färbung[3]).

Es war zunächst auffallend, daß die Verfärbung besonders rasch an den *SrS*-Phosphoren, also dem mit einem Schwermetallzusatz geglühten *SrS* auftrat, was schon im Verlauf von wenigen Stunden zur vollkommenen Zerstörung der Phosphorescenzfähigkeit führen kann. Es sei dabei betont, daß diese Verfärbung nicht zu vergleichen ist mit der Rotfärbung des *SrS* durch Druck. Der geglühte *SrSBi*-Phosphor, der eine gelblichgrüne Eigenfarbe besitzt, erfährt schon nach kurzer Zeit an der Luft eine Verfärbung über gelbbraun nach braun. Um nun die Ursache dieser Verfärbung und damit auch Zerstörung zu erkennen und festzustellen, ob durch irgendwelche Schutzmittel es gelingen sollte, haltbare und an der Luft beständige *SrS*-Phosphore zu bekommen, wurden eine Reihe von Versuchen unternommen, über die kurz berichtet werden soll.

Um die Frage zu klären, welche äußeren Einflüsse z. B. starke Belichtung, Feuchtigkeit oder Gase diese Zerstörung begünstigen, wurden an den zwei typischen Präparatarten, nämlich an dem Ausgangsmaterial *SrS* (durch Reduktion gewonnen) und am *SrSBi*-Phosphor die jeweiligen Versuche vorgenommen.

Ausgangsmaterial *SrS*: Dieses wurde in einer mit Phosphorpentoxyd getrockneten Kammer durch einen Quarzverschluß mittels einer starken *UV*-Lichtquelle mehrere Stunden lang bestrahlt. Dabei war keine Verfärbung zu beobachten. Alsdann wurde in die Versuchs-

[1]) E. Streck, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 19 bis 26. [2]) Was nach W. Müller (Coal Mining **1900**) auf einen Gehalt an Kohlenstaub beruhen kann. [3]) Schon von E. Schöne, Pogg. Ann. **117** (1862) 59, bemerkt.

kammer Wasserdampf eingeführt, oder Formaldehyd, welche bekanntlich beim Zinksulfid die Schwärzungserscheinungen sehr rasch auftreten lassen. Unter diesen Einflüssen war bei längerer, intensiver Belichtung keine merkliche Verfärbung festzustellen. Erst nachdem dieses *SrS*-Ausgangsmaterial mehrere Wochen an der Luft lag unter steter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit, konnte man eine schwache Gelbfärbung beobachten. Ein Einfluß des Lichtes war dabei nicht festzustellen, denn eine im Dunkeln aufbewahrte Probe wies dieselbe schwache Verfärbung auf.

Das nochmals zusätzlich 20 Minuten bei 800° geglühte *SrS* (ohne *Bi*) verfärbt sich in feuchter Atmosphäre etwas rascher, jedoch auch ohne Belichtungseinfluß.

SrS-Phosphor: Handelt es sich nun um das leuchtfähige *SrSBi*, also das mit einem bestimmten Wismut- und Schmelzzusatz längere Zeit geglühte Ausgangsmaterial *SrS*, so ist an gewöhnlicher Luft, im Dunkeln wie bei Tageslicht, schon nach kurzer Zeit eine Braunfärbung festzustellen, die zunächst erst vereinzelt fleckenhaft auftreten kann, womit sofort der Verlust der Leuchtfähigkeit einer jeweils verfärbten Stelle verbunden ist.

Es scheint, daß die Verfärbung durch den Zusatz von Schmelzmitteln und den Einbau geringer Schwermetallzusätze (*Bi*) in die Zentren wesentlich beschleunigt wird, ähnlich wie das auch bei der Schwärzung des Zinksulfids[1]) der Fall ist.

Einfluß des Lichtes: Es war vor allem die Frage zu klären, ob durch die Absorption namentlich des kurzwelligen Lichtes im Phosphor eine Verfärbung hervorgerufen wird. Das auf diese Weise in einen energiereicheren Zustand überführte Phosphorescenzzentrum könnte dann mit bestimmten Stoffen des Phosphormaterials reagieren und die Verfärbung des *SrS*-Phosphors wäre dann als photochemische Reaktion aufzufassen.

Es wurden daher zwei Phosphorproben in abgeschmolzenen Quarzröhrchen, die eine gut getrocknet, die andere feucht, starker *UV*-Belichtung längere Zeit ausgesetzt und die jeweilige Leuchtkraft als Momentanleuchten während der Erregung mittels einer geeigneten Photometrieranordnung gemessen und mit der ursprünglichen Helligkeit verglichen. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Während

[1]) Lenard-Schmidt-Tomaschek, Handb. d. exper. Physik. I. Teil, S. 653.

bei dem vollkommen trockenen, luftdicht verschlossenen Präparat kein Nachlassen des Leuchtens festzustellen ist, findet bei dem Präparat mit geringen Feuchtigkeitsspuren schon im Dunkeln eine Zerstörung bei gleichzeitiger Verfärbung und damit auch eine Helligkeitsabnahme statt, die durch das *UV*-Licht noch wesentlich beschleunigt wird. Das erregende Licht wirkt erst dann zerstörend, wenn geringe Wasserspuren als Katalysator anwesend sind.

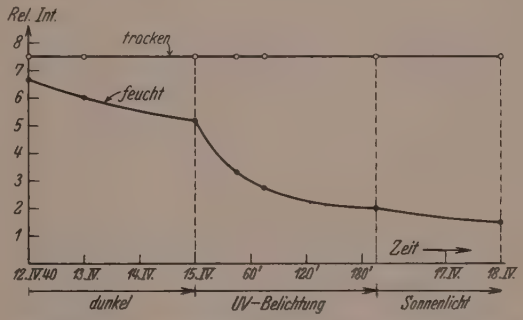


Abb. 1. Einfluß der Feuchtigkeit und des Lichtes auf *SrS*-Phosphore.

Einfluß von Gasen: Es wurde zunächst die Einwirkung getrockneter Gase bei trockenen *SrS*-Phosphoren untersucht. Die in abgeschmolzenen Glasküvetten aufbewahrten, gut ausgeheizten und getrockneten *SrS*-Präparate erlitten unter dem Einfluß trockenen und reinen Stickstoffes sowie Sauerstoffes keine Einbuße der Helligkeit selbst bei tagelanger Sonnenbestrahlung. Nur die Kohlensäure scheint ein schwaches Reaktionsvermögen zu besitzen. Dabei ist eine Carbonatbildung mit dem im *SrS*-Phosphor stets vorhandenen *SrO* wahrscheinlich. Besonders stark wird die Zerstörung der Phosphorescenz, wenn neben CO_2 noch Feuchtigkeit anwesend ist. Es tritt dann ein Angriff möglicherweise direkt auf das *SrS* ein, nach der Formel

$$SrS + CO_2 + H_2O = SrCO_3 + H_2S.$$

Auch bei Anwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit zeigt sich eine verstärkte Verfärbung; hier wäre zu formulieren:

$$SrS + O + H_2O = Sr(OH)_2 + S.$$

Für die Möglichkeit dieser beiden Reaktionen spricht auch die jeweilige Farbe des zerstörten Präparates, im ersteren Fall (bei Anwesenheit von CO_2) weiß und im zweiten Falle (mit O_2) gelblichbraun.

Einfluß der Feuchtigkeit: Wie die Versuche zeigten, ist eine Zerstörung des *SrS*-Phosphors schon durch geringe Feuchtigkeitsspuren möglich, ohne Anwesenheit irgend eines reaktionsfähigen Gases (auch ohne Belichtung). Der chemische Prozeß würde dann folgendermaßen verlaufen:

$$SrS + 2\,H_2O = Sr(OH)_2 + H_2S.$$

Dieser Vorgang wird dann noch wesentlich verstärkt durch das Licht, wie dies schon oben betont wurde. Dabei ist dieser Vorgang wohl keine photochemische Reaktion wie beim Zinksulfid, denn das gut getrocknete *SrS* zeigt ohne Anwesenheit von Gasen keine wahrnehmbare Abnahme der Helligkeit bei starker *UV*-Belichtung. Es zeigte sich ferner, daß eine Zersetzung des *SrS* unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und Sauerstoff nach der oben dargestellten Reaktion weniger wahrscheinlich ist; die Zerstörung feuchter Präparate bei Anwesenheit von CO_2 geht weitaus rascher vor sich als unter Mitwirkung von O_2. Daher wird das Freiwerden des Schwefels an dem bei spurenhaftem Vorhandensein von Feuchtigkeit stets entstehenden H_2S stattfinden unter Mitwirkung im Phosphor selbst vorhandener Oxydationsmittel. Dieser Schwefel wird dann von dem noch unangegriffenen *SrS* zu gelbbraun gefärbtem Polysulfid gebunden.

Diese unter der katalytischen Wirkung des Wassers stattfindende Polysulfidbildung wird auch zur Zerstörung der Zentren führen, da ja hier der Schwefel aus dem Leuchtkomplex ausscheidet. Da das Ausgangsmaterial nur geringe Verfärbung aufweist, muß man annehmen, daß durch die Einlagerung des Schwermetalls und durch die Anwesenheit der Schmelzmittel das stabile *SrS* in eine instabile Form übergeht, wobei immer mehrere *Sr*- und *S*-Moleküle zu einem Zentrenkomplex zusammentreten.

Während beim *ZnS* stets eine Regeneration der Schwärzung im Dunkeln oder bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln zu beobachten ist, war bei der Verfärbung des *SrS* unter den bekannten Bedingungen kein Rückgang der Zerstörung festzustellen. Beim *ZnS* hat man es bekanntlich mit der Entstehung von freiem atomarem Zink zu tun, das man herauslösen und nachweisen kann[1]). Beim *SrS* dagegen ist eine einfache Entstehung von freiem Schwefel, wie schon erwähnt, nicht anzunehmen, denn in Schwefelkohlenstoff ist das bei

[1]) E. Streck, Ann. Physik **35** (1939) 59.

der Verfärbung entstehende Produkt nicht zu lösen, was zu der oben angeführten Annahme der Bildung von schwerlöslichen Polysulfiden führt. Da der Schwefel auch daher nicht in atomarer Form vorliegt, ist eine Regeneration der Verfärbung nicht zu erwarten.

Nun ist es gerade für die Praxis von großem Interesse, diesen außerordentlich langdauernd leuchtenden Phosphor in einer wetterbeständigen und z. B. für Aufstriche geeigneten Form zu besitzen. Es wurden daher eine Reihe von Bindemitteln untersucht, teils solche, die sich beim Zinksulfid bewährt hatten, teils neue, bis jetzt noch nicht angewandte. Es kommen in erster Linie solche in Frage, wie obenstehende Untersuchungen ergaben, die einen genügenden Schutz gegen Feuchtigkeit bieten und dann auch keine allzu starke absorbierende Wirkung für das Phosphorescenzleuchten besitzen. Die betreffenden Schutzmittel wurden mit dem *SrSBi*-Phosphor gut vermengt und dann auf Aluminiumbleche bzw. Glasplatten aufgestrichen und den Einflüssen der Witterung ausgesetzt.

Zunächst wurde die beim Zinksulfidphosphor bewährte Methode der Konservierung mit Wasserglas auch beim *SrS*-Phosphor versucht, jedoch hatte dies nicht den erwarteten Erfolg, obwohl die Zerstörung geringer war als an dem zusatzfreien Präparat. Auch das beim Zinksulfid außerordentlich bewährte Fixativ (Lösung von Schellack in Holzgeist) entsprach nicht den Anforderungen. Zaponlack, Acetylcellulose, Äthyl- und Benzylcellulose sind nicht geeignet, da diese Lacke eine hydrolytische Spaltung erfahren, wobei immer eine freie Säure auftritt, die natürlich den Zersetzungsvorgang beschleunigt. Für *SrS* kommen daher nur reine Kohlenwasserstoffe ein Frage. Leider besitzt das zur Konservierung des *SrS*-Phosphors geeignete Paraffin Neigung zur Kristallisation, wodurch ein Zutritt von Wasser erleichtert wird. Ein *SrS*-Leuchtfarbenanstrich mit Paraffin erwies sich nämlich beim Aufbewahren im Wasser als sehr beständig, während im Freien, wo die Einwirkung von CO_2 und O_2 intensiver sein kann, eine rasche Zerstörung auftrat wegen der Kristallisation des Paraffins, wobei häufiges Naß- und Trockenwerden eine Rolle spielt.

Es waren bei unseren untersuchten Lackproben nur zwei, die befriedigende Ergebnisse in bezug auf die Konservierung des *SrS*-Leuchtstoffes zeigten. Dies war ein Polystyrollack und ein Schutzmittel mit einem Naturharz. Zur Untersuchung der Qualität dieser Lacke wurde der *SrS*-Leuchtstoff mit dem betreffenden Bindemittel auf Glasplättchen aufgetragen und der Bewetterung im Freien aus-

gesetzt. Das jeweilige Leuchtvermögen vor und nach der Bewetterung wurde mit Hilfe einer geeigneten Photometrieranordnung gemessen. Die Bewetterung dauerte im ersten Fall 14 Tage, darunter waren 2 Regentage. Das Ergebnis war folgendes:

SrS mit Polystyrol 50% Nachlassen des Leuchtvermögens
SrS „ Naturharz 20% „ „ „

Eine zweite Bewetterung von frischen *SrS*-Leuchtmassen, wobei 8 Regentage bei 14 Tagen Gesamtbewetterung waren, hatte folgendes Ergebnis:

SrS mit Polystyrol 80% Nachlassen des Leuchtvermögens
SrS „ Naturharz 40 % „ „ „

Dieser Naturharzlack zeigte von allen von uns untersuchten Lackproben das weitaus beste Ergebnis.

Dem Leiter des Philipp-Lenard-Institutes, Herrn Professor Dr. A. Becker, sowie der I.G. Farbenindustrie Höchst danke ich für manche wertvollen Anregungen.

Heidelberg, Philipp-Lenard-Institut.

Dielektrische Polarisation und Assoziation von alicyclischen Alkoholen.

Von

Walter Hückel und **Irmgard Schneider**[1]).

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 40.)

Die Orientierungspolarisation sekundärer alicyclischer Alkohole ist in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration in Benzol wie in Cyclohexan untersucht worden. Bei stark sterisch behinderten Alkoholen erfolgt ein stetiger Abfall; für kleine Konzentrationen gehen kryoskopisch ermittelte Assoziation und Orientierungspolarisation zusammen, wenn Assoziation zu momentfreien Doppelmolekülen angenommen wird. Für sterisch nicht behinderte Alkohole ergibt sich ein ganz anderer Kurvenverlauf, der nur zu verstehen ist, wenn man bei kleinen Konzentrationen kettenassoziierte Doppelmoleküle neben Quadrupoldoppelmolekülen annimmt. Diese Annahme vermag auch noch andere Beobachtungen verständlich zu machen. Die Dielektrizitätskonstante der verschiedenen Alkohole wird mit dem Verlauf der Kurve für die Orientierungspolarisation in Zusammenhang gebracht.

Die ersten Arbeiten über die dielektrische Polarisation des Methyl- und Äthylalkohols in Benzollösung hatten ergeben, daß die Orientierungspolarisation des Alkohols mit steigender Konzentration erst bis zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzufallen.

Diese Abhängigkeit der dielektrischen Polarisation von der Konzentration ist ursprünglich von DEBYE durch die Annahme von zwei Arten von Assoziaten gedeutet worden. Das eine Assoziat entsteht durch Zusammenlagerung zweier Moleküle unter Verkleinerung des Moments, im Grenzfall unter Bildung eines Quadrupols, das andere

[1]) Inaug.-Diss. IRMGARD SCHNEIDER, Breslau, Universität 1940. Vorgetragen von W. HÜCKEL auf der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Leipzig, 16. Juni 1940. Das gesamte Zahlenmaterial der Einzelmessungen findet sich in der Dissertation von IRMGARD SCHNEIDER: Reaktionsgeschwindigkeit, Assoziation und dielektrisches Verhalten von Alkoholen. Breslau, Universität, 1940.

durch Kettenassoziation unter Momentvergrößerung. Auf Grund von verfeinerten Messungen, insbesondere an Hexanlösungen einfacher Alkohole, hat K. L. Wolf mit Mitarbeitern[1]) gefunden, daß die Debyesche Erklärung in ihrer einfachen Form nicht ausreichend sein kann. Bei den Lösungen in Hexan wird nämlich zunächst ein Abfall der Orientierungspolarisation gefunden, und erst nach Überschreiten eines Minimums setzt der starke Anstieg zum Maximum ein. In Benzollösung ist das Minimum nur eben angedeutet, bei höheren Temperaturen überhaupt nicht mehr zu erkennen. Das Auftreten eines Minimums und Maximums ist, wie K. L. Wolf eingehend erörtert hat, mit der Annahme von nur zwei Arten von Assoziaten nicht zu erklären. Es muß vielmehr angenommen werden, daß sich bei niedrigen Konzentrationen zunächst Doppelmoleküle bilden, die ein kleineres Moment haben als die Einzelmoleküle; an ihre Stelle treten bei höheren Konzentrationen Dreiermoleküle mit größerem Moment als die Einzelmoleküle; bei noch höheren Konzentrationen bilden sich Viererkomplexe (oder auch noch höher assoziierte Komplexe) aus, die wieder ein kleineres Moment besitzen. Daß die Assoziation einfacher Alkohole über die Assoziation zum Doppelmolekül hinausgeht, ergibt sich auch aus kryoskopischen Messungen, die für Methanol und Äthanol sogar über das Vierfache des normalen Molekulargewichts hinausgehende Zahlen ergeben. Zur Erklärung der Momentveränderung bei der Assoziation bleibt es bei den beiden von Debye herausgestellten Typen, die im folgenden kurz als Quadrupolassoziation und Kettenassoziation bezeichnet werden sollen.

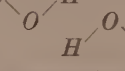
Bei den von Wolf und Mitarbeitern[2]) untersuchten einfachen aliphatischen Alkoholen ergab sich stets derselbe Kurventypus für die Abhängigkeit der Orientierungspolarisation von der Konzentration. Doch zeigten quantitative Verschiedenheiten sehr deutlich, daß das Mengenverhältnis, in dem die verschiedenen Assoziate entstehen, von der Konstitution der Alkohole abhängig ist. Bei der geringen Zahl der untersuchten Alkohole bleibt das Bild nach dieser Richtung hin aber recht unvollständig. Der Vergleich der Kurven von primären, sekundären und tertiären Alkoholen lehrt, daß die Abschirmung des Hydroxyls, wie zu erwarten, von Bedeutung ist. Geht man von einem normalen, primären Alkohol zum sekundären Isopropylalkohol und

[1]) K. L. Wolf und W. Herold, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. Ch. Hennings, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 267. [2]) Wolf und Mitarbeiter, loc. cit.

weiter zum tertiären Butanol, so erscheint die Kurve, welche die Abhängigkeit der Orientierungspolarisation von der Konzentration darstellt, zunehmend mehr auseinandergezogen, das Maximum ist flacher, beim tertiären Butanol weit nach hohen Konzentrationen hin verschoben, das Minimum ist ebenfalls nach höheren Konzentrationen gerückt und beim tertiären Butanol deutlich tiefer. Das bedeutet, daß die Zahl der Dreiermoleküle im Verhältnis zur Zahl der Zweiermoleküle mit zunehmender Abschirmung des Hydroxyls abnimmt. Ein Vergleich mit kryoskopisch oder ebullioskopisch bestimmten Assoziationsgraden ist nicht durchgeführt.

In der vorliegenden Untersuchung ist nun für eine größere Anzahl sekundärer Alkohole, die sich bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung als verschieden stark assoziiert erweisen und, parallel gehend mit ihrem Assoziationsgrad, sich in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten recht deutlich unterscheiden, die dielektrische Polarisation in Benzol- und Cyclohexanlösung gemessen worden. Es wurden dafür alicyclische Alkohole gewählt, bei denen die Form des Moleküls eindeutiger feststeht als für acyclische Alkohole. Bei denjenigen Alkoholen, die sterisch behindert und wenig assoziiert sind, ist die Kurve der Orientierungspolarisation so weit auseinandergezogen, daß nur mehr der erste Teil, der Abfall, zur Beobachtung gelangt und kein Minimum mehr auftritt. Hierher gehören: in Cyclohexan und Benzol α-Fenchol (Smp. 47°), trans-α-Dekalol (Smp. 49°); in Benzol noch trans-β-Dekalol I (Smp. 53°) und Menthol (Smp. 43°). Beim trans-β-Dekalol I und Menthol, die auf Grund kryoskopischer Bestimmungen stärker assoziiert sind als Fenchol und trans-α-Dekalol I, ist in Cyclohexan noch ein ganz flaches Minimum bei hohen Konzentrationen, aber kein Maximum mehr festzustellen. Die wegen ihrer verhältnismäßig geringen Löslichkeit und wegen ihres hohen Schmelzpunktes nur bei kleinen Konzentrationen zu messenden Alkohole Borneol und Isoborneol zeigen bei diesen einen Abfall, der beim Borneol stärker als beim Isoborneol ist; bei letzterem ist er kaum zu merken.

Berechnet man für die am wenigsten assoziierten Alkohole α-Fenchol und trans-α-Dekalol I den Assoziationsgrad in Benzol für Doppelmoleküle aus den kryoskopischen Bestimmungen und setzt für das Einzelmolekül den für Alkohole im Gaszustande bestimmten Wert für das Dipolmoment $\mu = 1{\cdot}73\ D$ ein, so folgt für die Doppelmoleküle praktisch das Moment Null. In den Doppelmolekülen liegen also

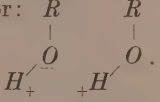
Quadrupolmoleküle vor, die Dipole haben sich folgendermaßen zusammengelagert:  , was auch schon K. L. Wolf vermutet hat. Bei den genannten Alkoholen kommt, wie der einsinnige Abfall der Orientierungspolarisation mit der Konzentration zeigt, im wesentlichen nur diese Art der Assoziation in Frage[1]).

Bei anderen Alkoholen ist dies nicht der Fall. Der Verlauf der Kurve beim trans-β-Dekalol II, Smp. 75°, ist ein ganz anderer als bei allen bisher untersuchten Alkoholen. Bei den kleinsten Konzentrationen, bei denen noch genaue Messungen möglich sind, findet ein zwar geringer, aber doch deutlicher Anstieg der Orientierungspolarisation mit der Konzentration statt. Der Anstieg geht in Cyclohexanlösung und in Benzollösung bei 60° bis zu einem flachen Maximum, auf das ein ebenfalls flaches Minimum folgt; dieser einsetzende Anstieg setzt sich fort, bis der Messung durch die Löslichkeit eine Grenze gesetzt ist. Bei 40° erscheinen Maximum und Minimum zu einem Wendepunkt verschmolzen; der zweite Anstieg setzt hier ein, nachdem die Kurve für eine kurze Strecke nahezu horizontal verlaufen ist.

Nach den kryoskopischen Bestimmungen ist das trans-β-Dekalol II als sterisch nicht behinderter Alkohol mäßig assoziiert. In dem Gebiet der niedrigen Konzentrationen, in dem der erste Anstieg zu beobachten ist, können auf Grund der kryoskopischen Bestimmungen Dreiermoleküle bestimmt nicht einen wesentlichen Teil der Assoziate ausmachen. Denn es errechnet sich beispielsweise bei einer Konzentration von 0·287 Mol $^0/_{00}$ in Benzol ein Molekulargewicht von 219, d. i. etwa das Anderthalbfache, in Cyclohexan bei 0·106 Mol $^0/_{00}$ 268, das ist nicht ganz das Doppelte des normalen; die Zahlen gelten für rund 6°; bei 40° und 60°, auf welche Temperaturen sich die dielektrischen Messungen beziehen, ist der Assoziationsgrad sicher noch geringer. Der eigenartige Verlauf der Kurve muß also in erster Linie durch zwei Arten von Doppelmolekülen bedingt sein, von denen die eine ein größeres, die andere ein kleineres Moment hat als das Einzelmolekül. Bei geringeren Konzentrationen überwiegt die Assoziation zum Doppelmolekül mit größerem Moment, bei etwas höheren die Assoziation zum Doppelmolekül mit kleinerem Moment, für das man

[1]) Über die entsprechende Rechnung für die Lösungen in Cyclohexan, wo sie nicht stimmt, siehe unten bei der Erörterung der Einzelergebnisse.

nach den Erfahrungen an den anderen Alkoholen wohl den Wert Null annehmen darf. Bei noch höheren Konzentrationen macht sich dann, wie bei allen anderen stärker assoziierten Alkoholen, die Anwesenheit von Dreiermolekülen im erneuten Anstieg bemerkbar. In dem Doppelmolekül mit größerem Moment liegt die von K. L. Wolf bei den Dreiermolekülen angenommene Kettenassoziation vor:



Zu der Annahme von zwei Arten von Doppelmolekülen wird man auch geführt, wenn man die gemessene Orientierungspolarisation in Benzol zur Berechnung des Moments für ein Einzelmolekül verwendet. Das einem isolierten Alkoholmolekül im Gaszustand zukommende Moment ist, wie sich aus Bestimmungen an einer Reihe aliphatischer Alkohole ergibt, 1·73 D; es ist nicht anzunehmen, daß es sich bei den hier untersuchten Alkoholen merklich von diesem Werte unterscheidet. Für das trans-β-Dekalol II errechnen sich nun bei kleinen Konzentrationen in Benzol um 1·8 liegende, also etwas zu große Werte, während bei den sterisch behinderten Alkoholen, obwohl deren kryoskopisch bestimmte Assoziation viel geringer ist, stets deutlich unter 1·73 D liegende Werte für das Moment herauskommen. Bemerkenswert ist, daß für Cyclohexanol in Benzol[1]) bei niedrigen Konzentrationen auch ein um 1·8 D liegendes Moment herauskommt, obwohl die Kurve abfällt; es sind also auch hier Doppelmoleküle mit größerem Moment neben Doppelmolekülen mit dem Moment Null anzunehmen. Nur nimmt hier mit steigender Konzentration die Zahl der letzteren zunächst erheblich rascher mit der Konzentration zu als die Zahl der Dreiermoleküle, daher der starke Abfall der Orientierungspolarisation, der beim trans-β-Dekalol II bei 40° nicht mehr vorhanden, bei 60° nur eben noch angedeutet ist.

Die hier gegebene Erklärung, die sowohl die Größe der errechneten Momente wie den Kurvenverlauf beim trans-β-Dekalol II verständlich macht, schließt eine besondere Annahme über die Änderung des Mengenverhältnisses der zwei Arten von Doppelmolekülen und der Dreiermoleküle mit der Konzentration ein. Diese besteht darin, daß bei Erhöhung der Konzentration die Doppelmoleküle mit Kettenassoziation rascher durch Bildung von Dreiermolekülen verbraucht werden als die Doppelmoleküle, welche Quadrupole bilden. Das ist

[1]) In Cyclohexan berechnet sich ein deutlich unter 1·7 liegendes Moment.

auch leicht verständlich. Es bestehen zunächst die beiden Gleichgewichte zwischen den Einzelmolekülen E und den zwei Arten von Doppelmolekülen D, dann die Gleichgewichte zwischen Einzelmolekül, beiden Arten von Doppelmolekülen und dem kettenassoziierten Dreiermolekül:

$$2E \rightleftarrows D_{\mathrm{I}}, \qquad 2E \rightleftarrows D_{\mathrm{II}},$$

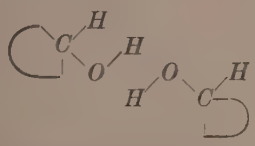
$$E + D_{\mathrm{I}} \rightleftarrows Dr, \qquad E + D_{\mathrm{II}} \rightleftarrows Dr.$$

Zur Bildung des Dreiermoleküls braucht sich an das kettenassoziierte Molekül der ersten Art ein weiteres Molekül einfach anzulagern; das Quadrupoldoppelmolekül der zweiten Art kann dies nicht tun, sondern muß sich zuvor in ein Molekül der ersten Art verwandeln oder entassoziieren. So kommt es, daß mit steigender Konzentration zuerst die Zahl der Doppelmoleküle erster Art unter Verschwinden einer entsprechenden Anzahl von Einzelmolekülen abnimmt, während sich die Zahl der Doppelmoleküle zweiter Art nur wenig ändert, unter Umständen sogar noch etwas zunimmt. Ist das Moment der Dreiermoleküle von dem der Doppelmoleküle erster Art nicht zu sehr verschieden, so kann ein geringes Absinken der Gesamtorientierungspolarisation innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches herauskommen.

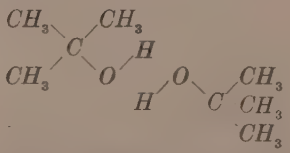
Es bleibt nun noch zu erklären, weshalb beim trans-β-Dekalol II, Smp. 75°, beide Arten von Assoziation, die Assoziation zum Quadrupoldoppelmolekül und die Kettenassoziation, zustandekommen, während bei den anderen Alkoholen nur die Assoziation zum Quadrupoldoppelmolekül in der ersten Stufe bemerkbar wird. Dazu muß man das Molekül dieses Dekalols näher betrachten. Wie bereits erwähnt, ist in ihm die Hydroxylgruppe nicht sterisch behindert, setzt also einer Kettenassoziation zum Dreiermolekül nicht den Widerstand entgegen wie sein Stereoisomeres, das trans-β-Dekalol I, Smp. 53°, oder die anderen, oben erwähnten sterisch behinderten Alkohole. Gegenüber den früher untersuchten aliphatischen Alkoholen besitzt es einen flächenartig ausgedehnten Kohlenwasserstoffrest in seinen beiden hydrierten Naphthalinringen. Bei der Annäherung zweier Moleküle können nun außer den Hydroxylen auch diese Kohlenwasserstoffreste in Wechselwirkung miteinander treten und Kohäsionskräfte aufeinander ausüben. Das ist aber bei zwei assoziierten Molekülen nur dann möglich, wenn Kettenassoziation vorliegt; bei der Assoziation zum Quadrupol sind die Kohlenwasserstoffreste räumlich entfernt voneinander. Das geht ohne weiteres aus den Formelbildern hervor.

So kommt es, daß hier die Kettenassoziation zu zweien energetisch vorteilhafter dasteht als sonst und mit der Assoziation zum Quadrupol in Wettbewerb tritt. Ob diese Deutung zutrifft, wird die Untersuchung anderer Alkohole mit größerem, flächenartig ausgebautem Kohlenwasserstoffrest lehren können. Der einfache Sechsring reicht nicht aus, eine Kettenassoziation so weitgehend zu begünstigen; das Cyclohexanol zeigt bei geringen Konzentrationen den normalen Abfall der Orientierungspolarisation und schließt sich im Verlauf der Kurve ganz an den Isopropylalkohol an. Bei der Berechnung des Momentes aus den Lösungen in Benzol kommt freilich, wie oben erwähnt, bei niedrigen Konzentrationen ein etwas über dem Wert des Einzelmoleküls liegender Wert heraus; dies steht in beachtenswertem Gegensatz zum Verhalten des Isopropylalkohols, für den in Benzol der Kurvenverlauf ein anderer ist und sich ein deutlich unter 1·7 *D* liegender Wert für das Moment bei kleinen Konzentrationen errechnet.

Der Vergleich des tert. Butanols mit den hier untersuchten höher molekularen Alkoholen läßt erkennen, daß die Art der Assoziation nicht nur von der Abschirmung der Hydroxylgruppe abhängt, die beispielsweise beim Menthol und trans-β-Dekalol Smp. 75° sicher geringer ist als beim tert. Butanol. Die starke Begünstigung der momentfreien Doppelmoleküle bei den hier untersuchten sekundären Alkoholen ist sicher durch ihre Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel mitbestimmt; so ist anzunehmen, daß für sie die Solvatationsenergie größer ist als beim Doppelmolekül des tert. Butanols, dessen Kettenverzweigung die Gewinnung einer entsprechend hohen Solvatationsenergie nicht zuläßt. Das mag folgendes Bild anschaulich machen:



Günstig für Solvatation.



Sperrig, ungünstig für Solvatation.

Der besondere Einfluß des Lösungsmittels auf die Verhältnisse der Mengen der einzelnen Assoziate tritt auch beim Vergleich des Verhaltens der Alkohole in Benzol und Cyclohexan hervor. Die Tatsache, daß sich in Benzol für trans-β-Dekalol II und Cyclohexanol bei kleinen Konzentrationen höhere Momente berechnen, als dem

Einzelmolekül zukommen, spricht im Verein mit dem Kurvenverlauf dafür, daß hier für die Bildung von Zweierketten[1]) Benzol als Lösungsmittel verhältnismäßig günstiger ist als Cyclohexan, oder daß Cyclohexan stärker entassoziierend auf die Zweierketten wirkt als Benzol. So wird auch die sonst völlig unerklärliche Verschiedenheit des Verhaltens des Benzols und Cyclohexans verständlich. Im Benzol liegt die Kurve der Orientierungspolarisation des Borneols über der des Isoborneols; für Borneol berechnet sich mithin ein größeres Moment als für Isoborneol, obwohl das Isoborneol, wie aus den kryoskopischen Messungen folgt, zweifellos viel weniger assoziiert ist als Borneol. Wenn die größere Orientierungspolarisation beim Borneol auf einen höheren Gehalt an Einzelmolekülen zurückzuführen wäre, stände diese Annahme in unmittelbarem Widerspruch zu den kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen. Nimmt man aber zwei Arten von Doppelmolekülen an, so bildet eben das Borneol in Benzol bei niedrigen Konzentrationen neben Quadrupoldoppelmolekülen in nennenswertem Umfange auch Zweierketten von größerem Moment, die beim Isoborneol entweder gar nicht oder nur in ganz geringer Konzentration vorhanden sind[2]); dadurch kommt die größere Orientierungspolarisation beim Borneol heraus. In Cyclohexan liegt dagegen die Kurve der Orientierungspolarisation für das Borneol unter der Kurve des Isoborneols, d. h. es ist das für Borneol berechnete Moment stets kleiner als das für Isoborneol berechnete. Hier herrscht eben in beiden Fällen die Assoziation zum Quadrupoldoppelmolekül vor, die - entsprechend den kryoskopischen Bestimmungen — beim Borneol größer ist als beim Isoborneol.

Alle Einzelheiten des Lösungsmitteleinflusses lassen sich allerdings ohne weitere Ausdehnung des Beobachtungsmaterials nicht theoretisch begründen. Vor allem bedarf der Einfluß der Temperatur auf die Assoziation noch einer weiteren Klärung. Auf dem ersten abfallenden Ast der Kurve liegt bei etwas höheren Konzentrationen der Wert für die höhere Temperatur stets über der Kurve, die für die niedrige Temperatur gilt. Das stimmt mit der früher schon von K. L. Wolf

[1]) Daß die Kettenassoziation an sich in Benzol günstiger dasteht als die Quadrupolassoziation, hat an Hand anderer Beispiele schon H. Harms hervorgehoben (Diss. Würzburg 1937).

[2]) Das zeigt auch der Vergleich der kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte mit den dielektrischen Messungen, wenn man für die Doppelmoleküle das Moment Null einsetzt; siehe unten die Erörterung der Kurven in Abb. 8.

gemachten Feststellung überein; Wolf hat sie dadurch erklärt, daß die Assoziation, das ist auf diesem Kurventeil im wesentlichen die Bildung der momentfreien Quadrupolmoleküle, mit steigender Temperatur zurückgeht. Bei niedrigen Konzentrationen kommen aber bei den sterisch behinderten Alkoholen in Benzol stets, in Cyclohexan beim α-Fenchol, die für 20° und 60° geltenden Kurven zum Schnitt, so daß unterhalb einer bestimmten Konzentration die Orientierungspolarisation bei der niedrigen Temperatur größer ist als bei der höheren. Da gerade beim α-Fenchol, wie oben gezeigt, bei diesen Konzentrationen nur momentfreie Quadrupolmoleküle neben Einzelmolekülen vorhanden sind, kann diese Umkehrung des Verhältnisses der Orientierungspolarisation bei hohen und niedrigen Temperaturen nicht auf die Gegenwart zweier verschiedener Assoziate, deren Mengenverhältnis sich mit der Temperatur verschiebt, zurückgeführt werden.

Beim Menthol in Dioxan liegt eigenartigerweise die ganze Kurve der Orientierungspolarisation für 60° unterhalb der für 20° geltenden bei gleichem typischem Verlauf. Die Feststellung von Harms[1]) am Äthylalkohol, nach der Dioxan- und Benzollösung sich analog verhalten, ist beim Menthol nicht zu machen.

Aus den Kurvenbildern kann man schließlich aber noch etwas anderes herauslesen als die Art der Assoziation der Alkoholmoleküle. Sie machen nämlich auch die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der Alkohole verständlich. Es kommt darauf an, mit welcher Stelle die bei den verschiedenen Alkoholen verschieden weit auseinandergezogene Kurve bei dem lösungsmittelfreien, reinen Alkohol anlangt. Bei den sterisch stark behinderten Alkoholen liegt der Schnittpunkt dicht vor oder ungefähr im Minimum; sie haben dementsprechend die kleinste Dielektrizitätskonstante. Hierher gehören trans-α-Dekalol I. Smp. 49° und α-Fenchol. Etwas weniger behinderte Alkohole werden beim Wiederanstieg dicht hinter dem Minimum geschnitten; sie haben daher eine nur wenig höhere Dielektrizitätskonstante. Stärker assoziierte Alkohole werden an einer höher liegenden Stelle des Anstiegs getroffen, so daß sich im reinen Alkohol die Dreiermoleküle in erheblichem Maße auf die Dielektrizitätskonstante auswirken, die dementsprechend höher wird; das ist beim trans-β-Dekalol II. Smp. 75° der Fall. Beim tert. Butanol liegt der Schnitt

[1]) H. Harms, Diss. Würzburg 1937.

dicht hinter dem Maximum, daher seine auffallend hohe Dielektrizitätskonstante, bei der sich die Bildung von Viererkomplexen mit kleinerem Moment noch nicht bemerkbar macht. Noch stärker assoziierte Alkohole werden erheblich hinter dem Maximum geschnitten, so das Cyclohexanol, Isopropanol und Äthanol. Obwohl beim Cyclohexanol das Maximum viel höher liegt als beim tert. Butanol, sich also viel mehr Dreiermoleküle bilden, ist seine Dielektrizitätskonstante nur wenig höher, weil im flüssigen Cyclohexanol aus einem großen Teil der Dreiermoleküle schon wieder höhere Molekülkomplexe mit kleinerem Moment geworden sind[1]).

Die Verhältnisse werden durch folgende Übersicht anschaulich wiedergegeben:

	ε_{80}		Schnitt
α-Fenchol	3·71	}	beim Minimum
trans-α-Dekalol I . .	3·78	}	
Menthol	3·90	}	dicht hinter dem Minimum
trans-β-Dekalol I . .	3·97	}	
trans-β-Dekalol II .	7·47	(80°)	beim Anstieg
tert. Butanol	11·66	(30°)	dicht hinter dem niedrigen Maximum
Cyclohexanol. . . .	15	(20°)	weit hinter dem hohen Maximum
Äthanol	25	(20°)	weiter hinter dem sehr hohen Maximum

Eine Erläuterung bedarf noch der Fall des trans-β-Dekalols II, da bei diesem die Kurve wegen der begrenzten Löslichkeit nicht bis zu den höheren Konzentrationen durchgemessen werden konnte. Da die Dielektrizitätskonstante sich mit der Temperatur nur wenig ändert, kann der bei 80° gemessene Wert ohne nennenswerten Fehler für den bei 60° geltenden eingesetzt werden. Auf diesen Wert zeigt nun die Verlängerung der gemessenen, im Anstieg befindlichen Kurve in Benzol wie in Cyclohexan so deutlich hin, daß die Behauptung, sie durchlaufe vorher kein Maximum mehr, gerechtfertigt ist.

Im einzelnen ist zu den Beobachtungen und Kurven noch folgendes zu bemerken.

Abb. 1, tert. Butanol. Die eigenen Beobachtungen ergeben etwas höhere Werte als die von HENNINGS gemessenen; der Verlauf der Kurve ist jedoch derselbe wie bei HENNINGS.

[1]) Inwiefern man überhaupt mit solchen Molekülkomplexen in konzentrierten Lösungen und erst recht in reinen Flüssigkeiten rechnen darf, mag hier dahingestellt bleiben.

Abb. 3 und 4, α-Fenchol und trans-α-Dekalol I, Smp. 49°. Typus der stark sterisch behinderten Alkohole; stetiger Abfall der Kurve in Cyclohexan wie in Benzol. Bemerkenswert ist in Abb. 3 beim α-Fenchol in Cyclohexan der bei $f_2 = 0{\cdot}05$ gelegene Schnittpunkt der beiden für 20° und 60° geltenden Kurven. In Benzol liegen die Schnittpunkte: Fenchol f_2 0·26; trans-α-Dekalol I f_2 0·15.

Vergleich der kryoskopisch und dielektrisch bestimmten Assoziation in Benzol.

Fenchol. Bei 0·34 Mol $^0/_{00}$, das ist $f_2 = 0{\cdot}026$, ist das Molgewicht 171·5 gefunden, was 88·6 Einfach- und 11·4% Doppelmolekülen entspricht. Wird für die Einfachmoleküle $\mu = 1{\cdot}73$, für die Doppelmoleküle $\mu = 0$ gesetzt, so berechnet sich aus dem oben angegebenen Prozentgehalt und der theoretischen Orientierungspolarisation für 100% Einfachmoleküle = 63·33 die Orientierungspolarisation zu $\frac{88{\cdot}6 \cdot 63{\cdot}33}{100} = 56{\cdot}14$. Beobachtet ist 55·9.

trans-α-Dekalol I. Für $f_2 = 0{\cdot}0168$ Mol.-Gew. 169·4 = 90% Einfachmoleküle, 10% Doppelmoleküle; Orientierungspolarisation berechnet $90 \cdot 63{\cdot}33/100 = 57{\cdot}0$, beobachtet 57·5.

Vergleich der kryoskopisch und dielektrisch bestimmten Assoziation in Cyclohexan.

Fenchol: 0·262 Mol $^0/_{00}$	tr.-α-Dekalol I: 0·234 Mol $^0/_{00}$
$f_2 = 0{\cdot}0215$ Mol.-Gew. 218·0	$f_2 = 0{\cdot}0194$ Mol.-Gew. 243·5
41·5% Doppelmoleküle	58·0% Doppelmoleküle
58·5% Einfachmoleküle	42·0% Einfachmoleküle
$P_2 - P_E$ ber. = 37·1	$P_2 - P_E$ ber. = 26·6
$P_2 - P_E$ beob. = 47·8	$P_2 - P_E$ beob. = 47·5

Die Gegenüberstellung der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexan und der Orientierungspolarisation zeigt kein so eindeutiges Ergebnis wie die in Benzol. Die Polarisationswerte fallen hier weniger stark ab, als dem kryoskopisch bestimmten Molekulargewicht entspricht, wenn man nur Doppelmoleküle mit dem Moment Null annimmt. Es berechnen sich für Konzentrationen, für die exakte Messungen der Orientierungspolarisation möglich werden, nach der kryoskopischen Bestimmung Molekulargewichte, die zwar noch erheblich unter dem doppelten des normalen liegen, aber immerhin so hoch sind, daß die Anwesenheit von Dreiermolekülen nicht ausgeschlossen ist, wenn diese auch sicher nicht einen wesentlichen Teil der Assoziate ausmachen können. Sie würden aber natürlich

den Wert der Orientierungspolarisation erheblich erhöhen. Ob an der Differenz von berechneter und beobachteter Orientierungspolarisation nun die Anwesenheit von Dreiermolekülen schuld ist, oder ob neben momentfreien Doppelmolekülen auch Doppelmoleküle mit Moment vorhanden sind, läßt sich nicht entscheiden.

Abb. 5 und 6. *l*-Menthol, Smp. 43° und trans-β-Dekalol I, Smp. 53°. Typus der sterisch etwas behinderten Alkohole. Die Kurven für 20° und 60° kommen bei Cyclohexan als Lösungsmittel nicht zum Schnitt. Bei Benzol als Lösungsmittel schneiden sie sich: Menthol f_2 0·04, trans-β-Dekalol I: f_2 0·13.

Für Menthol[1]) und trans-β-Dekalol I stimmen die Rechnungen für den Vergleich der kryoskopisch und dielektrisch bestimmten Assoziation unter der Annahme, daß nur Doppelmoleküle mit dem Moment Null vorhanden sind, weder für die Lösungen in Benzol noch in Cyclohexan. Z. B. ergibt sich beim Menthol in Benzol für $f_2 = 0{\cdot}0155$ mit 85·5% Einfachmolekülen P_2 theoretisch zu 54·1, beobachtet 63·3; für trans-β-Dekalol I für $f_2 = 0{\cdot}0152$ mit 80·7 Einfachmolekülen P_2 theoretisch 51·1, beobachtet 63·5.

Abb. 7, trans-β-Dekalol II, Smp. 75°. Typus eines sterisch nicht behinderten Alkohols. Für das cis-β-Dekalol I, Smp. 105°, dessen Ester ungefähr ebenso rasch verseift werden wie die des trans-β-Dekalols II, Smp. 75°, fällt der Anfang der Kurve praktisch mit der Kurve des trans-β-Dekalols, Smp. 75°, zusammen; bei höheren Konzentrationen ist der Beobachtung infolge der Schwerlöslichkeit eine Grenze gesetzt. Die am cis-β-Dekalol beobachteten Werte sind nicht eingezeichnet. Bemerkenswert ist, daß bei dem zweiten, durch die Bildung von Dreiermolekülen hervorgerufenen Anstieg die Kurve der Orientierungspolarisation für 60° unter der für 40° liegt, während im ersten Anstieg, bei kleineren Konzentrationen, die für 60° geltende Kurve etwas oberhalb der für 40° geltenden verläuft.

Abb. 8. Isoborneol ist stark sterisch behindert, ebenso stark wie α-Fenchol[2]). Wegen der erheblich geringeren Löslichkeit läßt sich die Kurve nur bei kleinen Konzentrationen verfolgen. Legt man die von W. Biltz[2]) in Benzol kryoskopisch gemessenen Molekulargewichte zugrunde, so findet man beim Vergleich mit den dielektri-

[1]) Die kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen in Benzol, Cyclohexan und Dioxan sind in der Dissertation von I. Schneider enthalten.

[2]) W. Hückel und M. v. Schalscha-Ehrenfeld, J. prakt. Chem. (2) **154** (1939) 64. W. Biltz, Z. physik. Chem. **27** (1898) 529.

schen Messungen ausreichende Übereinstimmung im Assoziationsgrad, wenn man für die Doppelmoleküle das Moment Null annimmt. Auch beim stärker assoziierten Borneol stimmt diese Rechnung ungefähr.

Isoborneol 0·437 Mol $^0/_{00}$	Borneol 0·3413 Mol $^0/_{00}$
$f_2 = 0{\cdot}0330$ Mol.-Gew. 179	$f_2 = 0{\cdot}0259$ Mol.-Gew. 191
16·15% Doppelmoleküle	23·9% Doppelmoleküle
83·85% Einfachmoleküle	76·1% Einfachmoleküle
$P_2 - P_E$ ber. 53·1	$P_2 - P_E$ ber. 48·2
beob. 49·2	beob. 53·8

Daß beim Isoborneol der beobachtete Wert von $P_2 - P_E$ etwas kleiner ist als der berechnete, hat vielleicht seinen Grund darin, daß Biltz ein nicht ganz reines Isoborneol untersucht hat. Beim Borneol ist der beobachtete $P_2 - P_E$-Wert ein wenig höher als der berechnete. Die Zahl von Doppelmolekülen mit größerem Moment kann aber, wie die geringe Abweichung vom theoretischen Wert zeigt, nur klein sein, viel kleiner als bei den sterisch nicht oder mäßig behinderten Dekalolen. Das ist auch auf Grund der oben geäußerten Ansicht von der Ursache, die zur Bildung solcher Doppelmoleküle führt, verständlich: Die von dem halbkugelförmig gebauten Borneol ausgehenden Kohäsionskräfte der Kohlenwasserstoffreste sind viel geringer als die vom flächenförmig gebauten Dekalingerüst; so liegt der Siedepunkt des Camphans bei 161°, der des trans-Dekalins bei 185°.

H. Harms[1]) hat die Molekularpolarisation von Borneol ebenfalls gemessen. Aus seinen Messungen extrapoliert er den Grenzwert von $P_2 - P_E$ zu 67·5 und berechnet daraus ein Moment von 1·65 *D*. Seine Extrapolation stimmt gar nicht mit der hier gegebenen Kurve, die nach kleineren Konzentrationen hin immer flacher verläuft und auf einen Grenzwert von 55 hinweist. Es ist freilich sehr gut möglich, daß im Bereich der ganz geringen Konzentrationen, innerhalb dessen genaue Messungen nicht mehr durchführbar sind, die Kurve einen anderen Verlauf nimmt und mit abnehmender Konzentration wieder ansteigt. Aus den von Harms gezeichneten Kurven geht nicht hervor, bis zu welcher Konzentration herab er seine Kurve messend verfolgt hat, so daß bei dem Fehlen jedes experimentellen Einzelwertes ein Vergleich der Messungen von Harms mit den unsrigen nicht möglich ist. Die von Harms für Menthol angegebene Kurve stimmt mit unserer in Abb. 5 wiedergegebenen befriedigend überein.

[1]) H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 440.

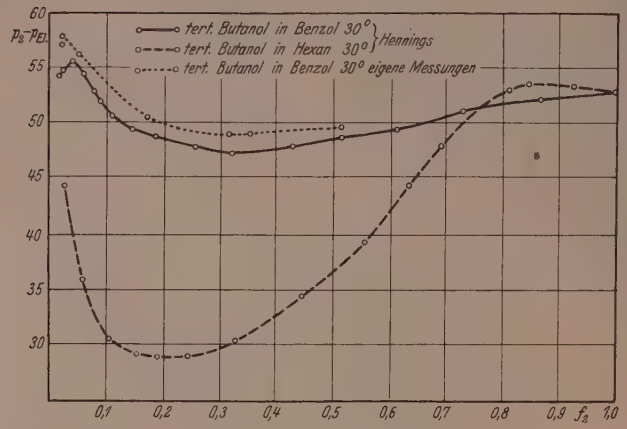


Abb. 1. tert. Butanol.

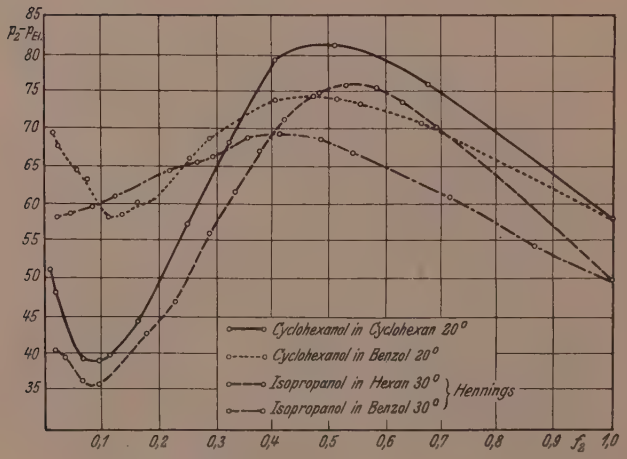


Abb. 2. Isopropylalkohol in Cyclohexanol.

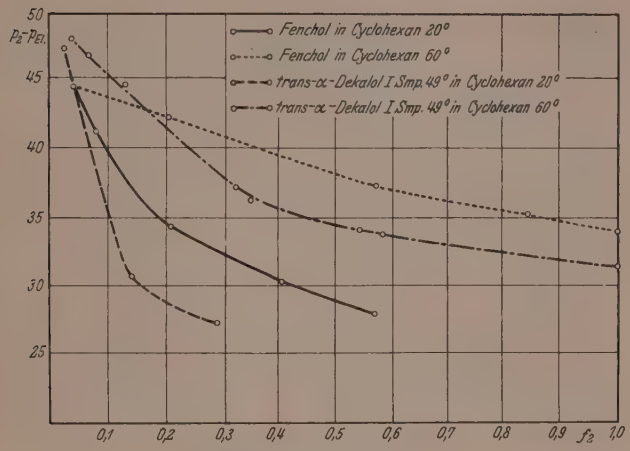


Abb. 3. α-Fenchol.

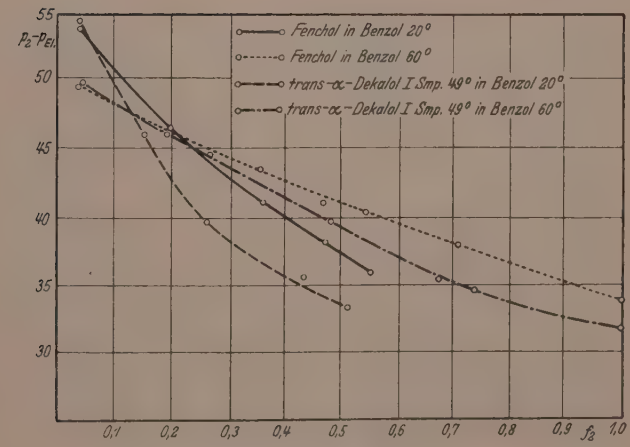


Abb. 4. trans-α-Dekalol I.

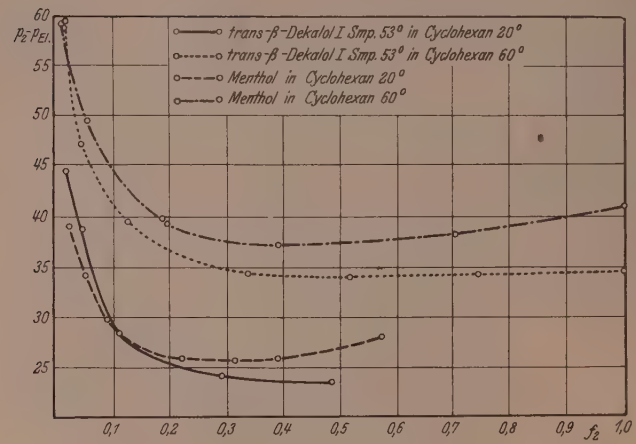


Abb. 5. *l*-Menthol.

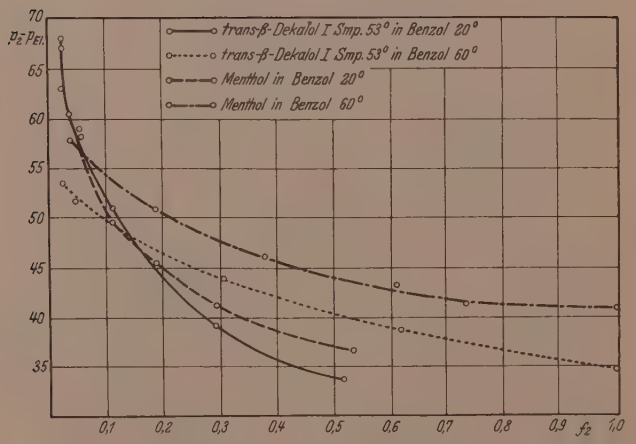


Abb. 6. trans-β-Dekalol I.

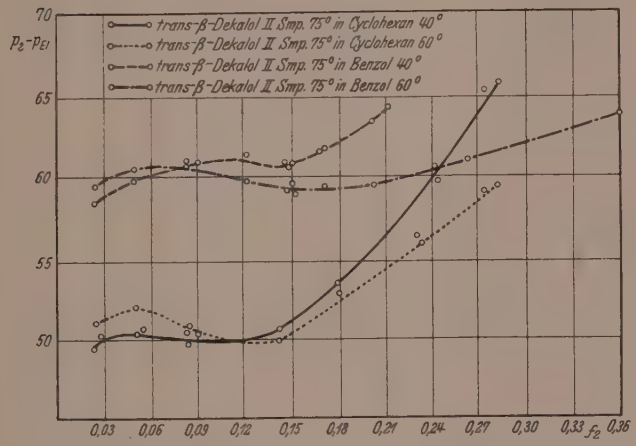


Abb. 7. trans-β-Dekalol II.

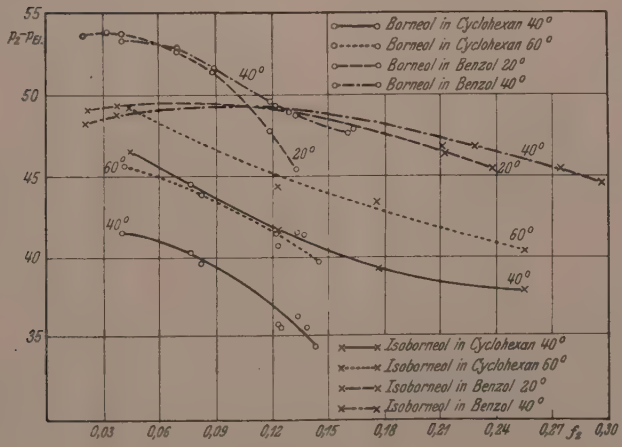


Abb. 8. Borneol, Isoborneol.

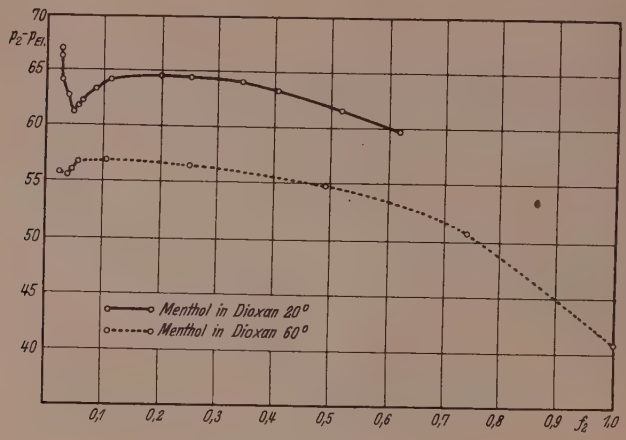


Abb. 9. Menthol in Dioxan.

Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe. I.

Von

Th. Förster.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 40.)

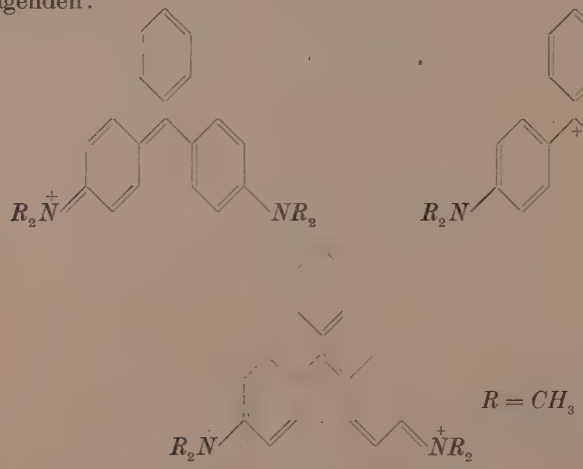
Die Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie ermöglichen es, die Elektronenterme organischer Farbstoffionen und damit deren Lichtabsorptionsgebiete zu berechnen. Statt für spezielle Fälle werden die Rechnungen vorläufig für zwei stark schematisierte Modelle durchgeführt. Modell I ist eine ungeradzahlige konjugierte Kette von *CH*-Gruppen, die an beiden Enden auxochrome Gruppen ($-NH_2$, $-OH$ usw.) trägt. Modell II ist eine analog aufgebaute, aber in der Mitte verzweigte Kette. Für beide Modelle ergibt sich die gesetzmäßige Verschiebung der Lichtabsorption zu längeren Wellen mit zunehmender Länge der Kette und zunehmender Stärke der Auxochrome. Diese Gesetzmäßigkeiten sind die gleichen, die man bei realen Farbstoffionen beobachtet und die aus den empirisch begründeten Farbtheorien bekannt sind. Auch die Beziehungen zwischen Konstitution und chemischer Stabilität, z. B. gegen Hydrolyse, werden richtig wiedergegeben. Zur quantitativen Behandlung komplizierterer Systeme, die den realen Farbstoffionen noch näher kommen, stellt die Behandlung der beiden Modelle einen geeigneten Ausgangspunkt dar.

1. In einer früheren Arbeit[1]) ist nach den Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie die Lichtabsorption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe behandelt worden. Hier soll der Versuch unternommen werden, diese Behandlung auf kompliziertere Systeme auszudehnen[2]), und zwar speziell auf solche, die sich als Repräsentanten organischer Farbstoffe auffassen lassen. Auch bei deren Molekülen oder Ionen findet die Lichtabsorption unter Übergang des Elektronensystems aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand statt. Die spektrale Lage der Absorption ist nach der Bohrschen Frequenzbedingung durch die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand bestimmt. Die Moleküle bzw. Ionen farbiger Stoffe besitzen Anregungszustände, deren Energie so wenig über der

[1]) Th. Förster, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287. [2]) Über einen Teil der Ergebnisse ist bereits berichtet worden: Th. Förster, Angew. Ch. **52** (1939) 223 sowie Z. Elektrochem. **45** (1939) 548, im folgenden als „Sammelreferat" zitiert.

des Grundzustandes liegt, daß der Übergang unter Absorption sichtbaren Lichts vor sich geht. Bei farblosen Stoffen sind diese Energiebeträge höher, so daß nur ultraviolettes Licht absorbiert wird.

Die Beschreibung der stationären Elektronenzustände von Molekülen der hier betrachtenden Art steht in engem Zusammenhang mit dem Begriff der Mesomerie oder der quantenmechanischen Resonanz. Hierunter versteht man die Vorstellung, daß das einzelne Molekül einer solchen Verbindung in seinen stationären Elektronenzuständen nicht durch eine einzige Valenzformel, sondern durch eine Gesamtheit solcher zu beschreiben ist. Für das Kation des Malachitgrün z. B. sind solche Valenzformeln neben vielen anderen die folgenden:



Jeder stationäre Zustand des Systems ist eine Überlagerung der (nicht stationären) „Valenzzustände", welche durch die einzelnen Formeln angedeutet werden. Der anschauliche Sinn dieser Vorstellung[1]) soll hier, wo die mathematische Formulierung durch die quantenmechanische Theorie benötigt wird, nicht wiederholt werden.

Jede hypothetische oder als stationärer Zustand mögliche Bewegungsform der Elektronen läßt sich durch eine Funktion $\Phi(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_z)$ beschreiben. Dabei gibt für irgendwelche festen Werte der Koordinatenvektoren $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_2$, $\ldots \mathfrak{r}_z$ der Elektronen 1, 2, $\ldots z$ das Quadrat dieser Funktion die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron des

[1]) Vgl. etwa E. Hückel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 752, 827.

Systems an der Stelle r_1, ein zweites gleichzeitig an der Stelle r_2 usw. anzutreffen[1]).

Den Valenzformeln eines Moleküls entspricht die gleiche Anzahl solcher Funktionen

$$\chi_1(r_1 \ldots r_z), \ \ldots \chi_k(r_1 \ldots r_z), \ \ldots \chi_v(r_1 \ldots r_z),$$

die als Valenzfunktionen bezeichnet werden sollen. Sie stellen im allgemeinen keine stationären Zustände des Systems dar. Letztere sind vielmehr in analoger Weise durch andere Funktionen

$$\psi_1(r_1 \ldots r_z), \ \ldots \psi_j(r_1 \ldots r_z), \ \ldots \psi_v(r_1 \ldots r_z)$$

zu beschreiben, die sich in gewisser Näherung als Linearkombinationen der Valenzfunktionen mit konstanten Koeffizienten darstellen lassen:

$$\psi_j = \sum_{k=1}^{v} c_{jk} \chi_k. \tag{1}$$

(Die Elektronenkoordinaten $r_1 \ldots r_z$, von denen Valenzfunktionen und Eigenfunktionen abhängen, sind hier und im folgenden weggelassen.) Gleichung (1) ist der mathematische Ausdruck für die Resonanz bzw. die mesomere Überlagerung der durch die Formeln beschriebenen Valenzzustände zu den eigentlichen stationären Zuständen des Systems. Der Koeffizient c_{jk} drückt dabei aus, wie die Valenzfunktion χ_k am Aufbau der Funktion beteiligt ist, welche den stationären Zustand mit der Nummer (Quantenzahl) j beschreibt.

Voraussetzung für die Beteiligung eines Valenzzustandes an der Resonanz ist allerdings, daß die Atomanordnung im Molekül ungefähr diejenigen Bindungsabstände, Bindungswinkel usw. besitzt, die für den Valenzzustand selbst charakteristisch sind. Daher müssen alle diese Valenzzustände (innerhalb eines sehr engen Spielraumes) der gleichen Atomanordnung entsprechen. Insbesondere müssen in allen Formeln, welche diese Valenzzustände darstellen, die gleichen Atome Bindungspartner sein; die Formeln können sich daher nur in der Verteilung von Einfach- und Doppelbindungen und in der Lokalisierung von Atomladungen unterscheiden (vgl. die als Beispiel angegebenen Formeln des Malachitgrün-Kations!). Da ferner eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen die ebene Atomanordnung der Bindungspartner beider Atome verlangt, muß diese

[1]) Damit diese Aussage eindeutig ist, muß $\Phi^2(r_1 \ldots r_z)$ bei Vertauschungen der Koordinatenvektoren unverändert bleiben, $\Phi(r_1 \ldots r_z)$ selbst daher symmetrisch oder antisymmetrisch in diesen sein.

für die Nachbarn aller Atompaare erfüllt sein, denen irgendeine der Formeln eine Doppelbindung zuordnet. Praktisch bedeutet dies in den meisten Fällen die ebene Atomanordnung im ganzen Molekül oder in einzelnen Teilen desselben. Größere Abweichungen von dieser ebenen Atomanordnung verhindern die Beteiligung einzelner Valenzzustände und unterbinden somit die Resonanz. Da hiermit stets ein Aufwand von Energie verbunden ist[1]), kommen in der Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls solche Abweichungen nur dann vor, wenn sie durch sterische Hinderung der Atome oder andere Gründe erzwungen sind.

Die Funktionen ψ_j sind Eigenfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung des Systems, während die zugehörigen Eigenwerte W_j die Energien der stationären Zustände bedeuten. Die c_{jk} und W_j ergeben sich, wenn man die Valenzfunktionen χ_k als bekannt annimmt[2]), aus einer Störungsrechnung. Diese führt zu folgendem Gleichungssystem[3]):

$$\sum_{k=1}^{n} c_{jk}(H_{kl} - W_j d_{kl}) = 0. \qquad (2)$$

Dabei sind d_{kl} und H_{kl} definiert als die Integrale

$$d_{kl} = \int \chi_k \chi_l d\tau, \qquad (3) \qquad H_{kl} = \int \chi_k H \chi_l d\tau. \qquad (4)$$

Die Integrationen sind über die Raum- und Spinkoordinaten sämtlicher Elektronen durchzuführen (Volumelement $d\tau$), H ist der HAMILTON-Operator, welcher die innerhalb des Systems wirkenden Kräfte in der in der Quantenmechanik üblichen Weise darstellt. H enthält die Raumkoordinaten sämtlicher Elektronen.

Die Gleichungen (2) sind ein homogenes lineares Gleichungssystem, dessen Koeffizienten von dem Parameter W_j linear abhängen. Ein solches Gleichungssystem besitzt Lösungen nur für v Werte dieses Parameters (Eigenwerte), die wir mit $j = 1 \ldots v$ bezeichnen wollen. Jedes Lösungssystem c_{jk} legt nach Gleichung (1) eine Eigenfunktion fest, die zu dem Energiewert W_j gehört.

2. An dieser Stelle ist eine Spezialisierung notwendig, da die weitere Behandlung des Gleichungssystems (2) die Kenntnis der dort auftretenden Koeffizienten d_{kl} und H_{kl} erfordert, die für jedes zu behandelnde Farbstoffion charakteristische Werte haben. Die Be-

[1]) Die Bindungsenergie wird nämlich um die „Resonanzenergie" geringer.
[2]) Weiter unten (S. 252) werden die analytischen Ausdrücke solcher Valenzfunktionen angegeben. [3]) Vgl. etwa J. C. SLATER, Physic. Rev. 38 (1931) 1109.

handlung von Einzelfällen wird nach einer vor kurzem hierüber veröffentlichten Notiz[1]) zur Zeit von PAULING und einer Reihe von Mitarbeitern durchgeführt. Wir wollen hier einen anderen Weg gehen, indem wir die Theorie zur Begründung der allgemeinen gesetzmäßigen Zusammenhänge heranziehen, die zwischen Lichtabsorption und Konstitution bestehen, und die zum Teil durch bereits entwickelte phänomenologische Theorien erfaßt sind. Qualitativ ist dies u. a. durch EISTERT[2]) und später durch den Verfasser[3]) bereits geschehen. Zur quantitativen Durchführung wollen wir uns hier auf Modelle beschränken, die einfach genug sind, um die erforderlichen Rechnungen in einigermaßen übersichtlicher Weise durchführen zu können, gleichzeitig aber als Repräsentanten typischer organischer Farbstoffe angesprochen werden können.

Wir folgen hierbei KÖNIG[4]), der ein rein aliphatisches Ion (I) als Grundkörper der komplizierteren Ionen der Triphenylmethanfarbstoffe und verwandter Farbstoffklassen betrachtet hat:

$$[A{-}CH{-}CH{-}\cdots{-}CH{-}\cdots{-}CH{-}CH{-}A]^{+} \qquad \text{(I)}$$

(Die genaue valenzmäßige Formulierung wird weiter unten gegeben.) Wir wollen dieses System hier als Modell I bezeichnen. Es stellt eine ungeradzahlige Kette von Methingruppen dar, welche an den beiden Enden die „auxochromen Gruppen“[5]) $-A$ trägt. Diese auxochromen Gruppen können Amino-, Hydroxyl- oder ähnliche Gruppen sein, die dadurch charakterisiert sind, daß sie unter Aufnahme einer positiven Elementarladung ihre homöopolare Wertigkeit oder, in einer von ARNDT gegebenen Ausdrucksweise, ihre „Bindigkeit“ von 1 auf 2 erhöhen. Unter Verwendung der üblichen Valenzformeln kann man dies folgendermaßen schreiben:

$$-NH_2 \rightarrow =\overset{+}{N}H_2,$$

$$-OH \rightarrow =\overset{+}{O}H,$$

oder allgemein $$-A \rightarrow =\overset{+}{A}.$$

Die dargestellte Aufnahme einer positiven Elementarladung bedeutet natürlich die Abgabe eines Elektrons und ist in der von EISTERT

[1]) L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **25** (1939) 577. [2]) B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart: Verlag Ferd. Enke 1938, S. 173ff. [3]) TH. FÖRSTER, Sammelreferat, loc. cit. [4]) W. KÖNIG, J. prakt. Chem. (2) **112** (1926) 1. [5]) „Positivierende Auxochrome“ im Sinne WIZINGERS. Vgl. R. WIZINGER, Organische Farbstoffe. Bonn 1933, S. 26ff.

eingeführten und neuerdings häufig benutzten Schreibung[1]) folgendermaßen darzustellen:

$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & \\ -N| & \longrightarrow & =N \\ H & & H \end{array}$$

$$-\underline{\bar{O}}-H \longrightarrow =\underline{O}-H$$

Die am N- bzw. O-Atom anliegenden Striche bedeuten nichtbindende (einsame) Elektronenpaare. In der rechts stehenden Elektronenanordnung ist jeweils ein solches zu einem bindenden Elektronenpaar geworden, wobei an dem betreffenden Atom eine überschüssige positive Ladung zurückbleibt.

König und Regner[2]) haben gezeigt, daß Ionen nach Modell I reale Existenz besitzen und bei genügender Länge der Methinkette sichtbares Licht absorbieren. Nach unserer Auffassung beruht dies auf der Mesomerie dieser Ionen. Zur Beschreibung ihres Bindungszustandes stehen nämlich die nachstehend angegebenen Valenzformeln zur Auswahl.

$$\begin{aligned}
&\overset{+}{A}=CH-CH=CH-\cdots-CH=CH-A && -\frac{n-1}{2},\\
&A-\overset{+}{C}H-CH=CH-\cdots-CH=CH-A && -\frac{n-3}{2},\\
&A-CH=CH-\overset{+}{C}H-\cdots-CH=CH-A && -\frac{n-5}{2},\\
&\quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots && \cdots\cdots\\
&A-CH=CH-CH=\cdots=CH-CH=\overset{+}{A} && +\frac{n-1}{2}.
\end{aligned}$$

Wir bezeichnen die Anzahl dieser Valenzformeln (allgemein oben mit v bezeichnet) hier mit n. Durch diese Zahl ist gleichzeitig die Länge des Systems gegeben: wie man leicht abzählt, beträgt die Zahl der Methingruppen $2n-5$. Wir numerieren die Valenzformeln in der angegebenen Weise mit positiven und negativen Zahlen, die bei ungeradem n ganz-, bei geradem n halbzahlig sind. In dieser Numerierung ist die Symmetrie des Modells zum Ausdruck gebracht: Valenzformeln, die sich nur im Vorzeichen unterscheiden, sind zueinander spiegelsymmetrisch. Man erkennt, daß beide Auxochrome und jedes zweite Kohlenstoffatom der Kette in einer der Formeln als

[1]) B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 237 und Monographie, loc. cit.
[2]) W. König und W. Regner, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2823.

Ladungsträger fungieren. Unter diesen ist das zentrale Kohlenstoffatom nur bei ungeraden n.

Da jede der Bindungen innerhalb der Kette in wenigstens einer der Formeln eine doppelte Bindung ist, verlangt die Resonanz der durch diese Formeln dargestellten Valenzzustände die ebene Anordnung der Atome als Gleichgewichtslage. Hierdurch ist die Atomanordnung nicht eindeutig festgelegt, vielmehr sind verschiedene Tautomere möglich, die sich in der gegenseitigen Lage entfernterer Atome unterscheiden. Obwohl diese Tautomeren kaum isolierbar sind, müssen sie hier als Individuen unterschieden werden, da zu erwarten ist, daß sie sich in der Lichtabsorption unterscheiden.

Die Formeln mit $k=\pm(n-1)/2$ tragen die positive Elementarladung an einer auxochromen Gruppe, die übrigen an einem Kohlenstoffatom. Wir bezeichnen erstere kurz als $\bar{A}$-Formeln, letztere als $\bar{C}$-Formeln und benutzen dieselbe Bezeichnungsweise auch für die entsprechenden Valenzfunktionen. Die $\bar{C}$-Formeln können wir auch als Carbeniumformeln, die $\bar{A}$-Formeln je nach der Art der auxochromen Gruppen als Ammonium-, Oxonium- usw. -Formeln bezeichnen.

Jeder der Valenzformeln entspricht eine Valenzfunktion χ_k. Diese ist der mathematische Ausdruck für jene Formel und stellt wie sie die Zahl der Elektronen an den einzelnen Atomen und deren Paarung zu Bindungen dar. Zur Vereinfachung der rechnerischen Behandlung berücksichtigt man explizite nur so viele Elektronen, als an dem in den Formeln dargestellten Bindungswechsel unmittelbar beteiligt sind. Es sind dies zwei Elektronen für jede Doppelbindung und für jede neutrale auxochrome Gruppe. Die Gesamtzahl dieser Elektronen ist daher $z=2n-2$. Die übrigen Elektronen des Systems, die sich paarweise in lokalisierten Bindungen, inneren Schalen usw. befinden, bilden mit den Atomkernen den „Molekülrumpf", der als starres Gebilde betrachtet wird. Die Kraftwirkung auf die übrigen Elektronen ist durch entsprechende Glieder im HAMILTON-Operator darzustellen.

Die Rechnung wird als Störungsrechnung durchgeführt, die von atomaren Eigenfunktionen einzelner Elektronen ausgeht. Aus solchen sind die Valenzfunktionen in der Weise aufgebaut, wie es den Bindungsverhältnissen in den zugehörigen Valenzformeln entspricht. Wir denken uns die Kohlenstoffatome und die auxochromen Gruppen

durchlaufend mit den Zahlen $1, 2, \ldots 2n-3$ bzw. mit den Zahlen $1, 2, \ldots z-1$ numeriert. Ferner bezeichnen wir mit $\varphi_\varkappa(s)$ die Eigenfunktion eines Elektrons s am Atom $\varkappa$. Die Valenzfunktionen lauten dann folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned}
\chi_{-(n-1)2} &= \sqrt{\frac{2}{z!}} \sum_P (-1)^P P\{\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\varphi_4(4)\ldots\varphi_{z-1}(z-1)\varphi_{z-1}(z)S(1,2\ldots z)\},\\
\chi_{-(n-3)2} &= \frac{2}{\sqrt{z!}} \sum_P (-1)^P P\{\varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_3(3)\varphi_4(4)\ldots\varphi_{z-1}(z-1)\varphi_{z-1}(z)S(1,2\ldots z)\},\\
\chi_{-(n-5)2} &= \frac{2}{\sqrt{z!}} \sum_P (-1)^P P\{\varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_3(4)\ldots\varphi_{z-1}(z-1)\varphi_{z-1}(z)S(1,2\ldots z)\},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\chi_{n-1)2} &= \sqrt{\frac{2}{z!}} \sum_P (-1)^P P\{\varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_3(4)\ldots\varphi_{z-2}(z-1)\varphi_{z-1}(z)S(1,2\ldots z)\}.
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Die in den $\varphi_\varkappa(s)$ nicht enthaltenen Spinkoordinaten der Elektronen werden durch den Faktor $S(1, 2, \ldots z)$ berücksichtigt. Dieser bedeutet eine Spinfunktion folgender Gestalt:

$$S(1,2\cdots z) = \frac{1}{\sqrt{2^z}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)][\alpha(3)\beta(4)-\beta(3)\alpha(4)]\ldots$$
$$\ldots[\alpha(z-1)\beta(z)-\beta(z-1)\alpha(z)].$$

P ist eine Permutation der Elektronen in dem dahinterstehenden Klammerausdruck, die sowohl in den einzelnen Atomeigenfunktionen $\varphi_\varkappa(s)$ als auch in der gemeinsamen Spinfunktion $S(1, 2, \ldots z)$ auszuführen ist. Der Faktor $(-1)^P$ bedeutet ± 1, je nachdem die Permutation P gerade oder ungerade ist. Die Summe ist über alle Permutationen zu erstrecken, welche verschiedene Summenglieder liefern. Deren Zahl ist $z!/2$ in $\chi_{-(n-1)2}$ und $z!/4$ in den übrigen Valenzfunktionen, da in diesen ein Paar bzw. zwei Paare von Elektronen zu gleichen Atomeigenfunktionen gehören, und die Vertauschung dieser Elektronen keine von den übrigen verschiedene Summenglieder liefert. Die reziproke Wurzel der Zahl dieser Summenglieder ist als Normierungsfaktor vorangestellt.

In der Spinfunktion $S(1, 2, \ldots z)$ bedeuten $\alpha(s)$ und $\beta(s)$ parallele bzw. antiparallele Orientierung des Spins von Elektron s zu einer vorgegebenen äußeren Raumrichtung.

Die Valenzfunktionen (5) haben folgende Eigenschaften. Sie sind antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung der Koordinaten zweier beliebiger Elektronen, wie es das PAULI-Prinzip für die Eigenfunktionen fordert[1]). Ferner entsprechen sie dem Wert 0 des resultierenden

[1]) Damit ist die auf S. 247, Anm. 1, genannte Bedingung erfüllt.

Spinmomentes des Elektronensystems. Dies drückt sich in der oben angegebenen Form der Spinfunktion $S(1, 2, \ldots z)$ aus, die, wie sich unter Berücksichtigung der Bedeutung der Funktionen $\alpha(s)$ und $\beta(s)$ zeigen läßt[1]), gegenüber Raumdrehungen des Systems invariant ist. Die genannte Eigenschaft ist charakteristisch für Funktionen mit resultierendem Spinmoment 0.

Die Valenzfunktionen geben, wie bereits erwähnt, die Bindungsverhältnisse in den einzelnen Valenzformeln wieder. In den Summengliedern einer Valenzfunktion tritt jede Atomeigenfunktion so oft auf, als in der zugehörigen Valenzformel das betreffende Atom mit Elektronen (ausgenommen natürlich die des Molekülrumpfes) besetzt erscheint. Diese Zahl ist 0 für C, 1 für C und A und 2 für A. Im Spinteil jedes Summengliedes sind jeweils solche Elektronen s und t durch ein gemeinsames Glied $[\alpha(s)\beta(t)-\beta(s)\alpha(t)]$ verknüpft, die in den zugehörigen atomaren Bahneigenfunktionen $\alpha(s)$ und $\beta(t)$ entweder dem gleichen Atom zugeordnet sind, oder zwei Nachbaratomen, zwischen denen die zugehörige Valenzformel eine (Doppel-) Bindung annimmt. In der Valenzfunktion selbst ist durch die Summierung über die Elektronenpermutationen die Zuordnung einzelner Elektronen zu bestimmten Atomen sowie die gegenseitige Zuordnung einzelner Elektronen zueinander verschwunden. Es bleibt aber die Zuordnung der an den einzelnen Atompaaren befindlichen Elektronen bestehen, deren paarweise Spinabsättigung durch die Spinfunktion ausgedrückt ist.

Wegen der in den Valenzfunktionen (5) auftretenden verschiedenen Besetzungszahlen der Atome oder der darin zum Ausdruck kommenden verschiedenartigen Elektronenverteilung verläuft die durchzuführende Rechnung wesentlich anders als bei gleichen Besetzungszahlen (z. B. aromatische Kohlenwasserstoffmoleküle)[2]). Eine der unsrigen ähnliche Rechnung ist für das Anion des Cyclopentadien von Wheland[3]) durchgeführt worden.

Mit den Valenzfunktionen χ_k sind nach Gleichungen (3) und (4) die Matrixelemente d_{kl} und H_{kl} zu berechnen. Das allgemeine Verfahren hierzu ist von Slater[4]) angegeben worden. Im vorliegenden

[1]) Vgl. etwa H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie. Leipzig und Wien 1937, S. 211. [2]) A. L. Sklar, J. chem. Physics **5** (1937) 669. Th. Förster, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287. [3]) G. W. Wheland, J. chem. Physics **2** (1934) 480. [4]) J. C. Slater, Physic. Rev. **38** (1931) 1109.

Falle sind die Valenzfunktionen zueinander orthogonal und normiert, d. h. es ist

$$d_{kl} = \begin{cases} 0, & k \neq l, \\ 1, & k = l. \end{cases} \tag{6}$$

Dies läßt sich folgendermaßen zeigen: Die auszuführende Integration kann in getrennt durchführbare Integrationen über die Raumkoordinaten der Elektronen einerseits und die Spinkoordinaten anderseits zerlegt werden (Volumelemente dV bzw. dv). Jede dieser beiden Integrationen kann weiter zerlegt werden in Integrationen über die Raum- und Spinkoordinaten einzelner Elektronen (Volumelemente dV_s und dv_s). Die Atomeigenfunktionen $\varphi_\varkappa(s)$ sind normiert, d. h. es ist $\int \varphi_\varkappa^2(s) dV_s = 1$. Ferner sind die Integrale der Produkte zweier verschiedener dieser Funktionen klein gegen 1 und werden in der üblichen Näherung der Valenztheorie vernachlässigt ($\int \varphi_\varkappa(s) \varphi_\lambda(s) dV_s \sim 0$, $\varkappa \neq \lambda$). Die Spineigenfunktionen $\alpha(s)$ und $\beta(s)$ eines Elektrons s sind ebenfalls (und zwar exakt) zueinander orthogonal und normiert. Daraus folgt dann auch die Normiertheit des Spinanteiles der Valenzfunktionen: $\int S^2(1, 2 \ldots z)\, dv = 1$. Nun läßt sich das Integral des Produktes von χ_k und χ_l in eine Doppelsumme von Teilintegralen zerlegen, deren Integranden Produkte $\varphi_\varkappa(s)\varphi_\lambda(s)$ enthalten. Da bei $\varkappa \neq \lambda$ die Integration über die räumlichen Koordinaten jedes Elektrons s einen vernachlässigbaren Wert ergibt, geben einen Beitrag zum Integral d_{kl} nur die Summenglieder, in denen gleichen Elektronen gleiche Atomeigenfunktionen zugeordnet sind. Bei $k \neq l$ ist dies wegen der verschiedenen Besetzungszahlen der Atomeigenfunktionen in keinem Paar von Summengliedern der Fall, daher ist $d_{kl} = 0$. Für $k = l$ reduziert sich die Doppelsumme über die Permutationen in der zweimal auftretenden Valenzfunktion auf eine einfache Summe über die Glieder mit gleicher Permutation P. Wegen der Normiertheit der Atomeigenfunktionen und der Spineigenfunktion $S(1, 2, \ldots z)$ ergibt jedes dieser Glieder den Beitrag 1, und die Zahl dieser Glieder ist gleich der Zahl der Permutationen. Mit Berücksichtigung des Normierungsfaktors der Valenzfunktionen folgt daraus $d_{kk} = 1$.

Von den Matrixelementen des HAMILTON-Operators haben die Diagonalelemente H_{kk} die Bedeutung der Energie, welche dem System zukäme, wenn es sich stationär in einem der Valenzformel k entsprechenden Zustand befände. Es ist dies ein hypothetischer Energiewert, da ein solcher stationärer Zustand nicht existiert. Der Energiewert läßt sich aber aus der Energie anderer Systeme extrapolieren, in denen eine einzige Formel einen stationären Zustand (z. B. den Grundzustand) beschreibt. Er kann aus den angenähert additiven Energien einzelner Bindungen und den in Frage kommenden Ionisierungsenergien berechnet werden. Wenn man Bindungen zwischen gleichartigen Atomen als gleich betrachtet, also etwaige durch Verschiedenheit der Atomabstände usw. bedingten Unterschiede außer acht läßt, erhält man für die beiden A-Valenzfunktionen sowohl als auch für die C-Valenzfunktionen untereinander gleiche Werte der Diagonalmatrixelemente. Wir bezeichnen diese folgendermaßen:

$$H_{kk} = \begin{cases} Q, & |k| \leq \frac{n-3}{2}, \\ Q', & |k| = \frac{n-1}{2}. \end{cases} \tag{7}$$

Ein Nichtdiagonalelement H_{kl} des HAMILTON-Operators ist vernachlässigbar klein, wenn die Elektronenverteilungen der Valenzfunktionen χ_k und χ_l sich soweit unterscheiden, daß sie durch Verschiebung höchstens zweier Elektronen zwischen Nachbaratomen nicht ineinander überführbar sind[1]). In Modell I sind die einzigen zu berücksichtigenden Nichtdiagonalelemente die mit $l = k \pm 1$. Diese haben verschiedene Werte, je nachdem sie zwei C-Valenzfunktionen oder eine C-Valenzfunktion und eine A-Valenzfunktion miteinander verknüpfen. Wir setzen dementsprechend

$$H_{kl} = 0, \quad l \neq k, \; k \pm 1,$$

$$H_{k\pm1,k} = H_{k,k\pm1} = \begin{cases} -\beta, & -\frac{n-3}{2} \leq k \leq \frac{n-5}{2}, \\ -\beta', & k = -\frac{n-1}{2} \text{ und } \frac{n-3}{2}. \end{cases} \tag{8}$$

Ähnlich wie bei den Nichtdiagonalelementen d_{kl} treten auch bei diesen Summen von Integralen auf, deren Integranden Produkte $\varphi_\varkappa(s)\varphi_\lambda(s)$ mit $\varkappa \neq \lambda$ enthalten. Diese wären wie dort zu vernachlässigen, wenn nicht der HAMILTON-Operator ebenfalls unter dem Integral stünde. Dieser enthält aber Glieder, welche im Überlappungsgebiet der beiden atomaren Eigenfunktionen sehr groß sind, beispielsweise die potentielle Energie des Elektrons s im Felde des Atomrumpfes $\varkappa$. Wenn $\varkappa$ und λ benachbarte Atome sind, genügt dies, um einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu dem zugehörigen Nichtdiagonalglied H_{kl} zu liefern. Solche Beiträge ergeben sich jedoch nur für Valenzfunktionen mit wenig verschiedener Elektronenverteilung, also in unserem Falle für $l = k \pm 1$. Die Glieder H_{kl} ergeben sich als Integrale, die von den Atomeigenfunktionen der ladungstragenden Atome beider Valenzfunktionen χ_k und χ_l und des eventuell dazwischen liegenden Atoms abhängen[1]). Sie sind von der Größenordnung der Energie einer Bindung. Bei Vernachlässigung der Einflüsse verschiedener Bindungsabstände ergeben sich die in Gleichung (8) angegebenen Werte.

Da alle Matrixelemente H_{kl} mit $l \neq k, k \pm 1$ den Wert 0 haben, besteht unmittelbare Wechselwirkung nur zwischen den Valenzfunktionen, die in der gewählten Numerierung aufeinander folgen, also zwischen solchen, deren Elektronenverteilungen durch Verschiebung eines oder höchstens zweier Elektronen zu Nachbaratomen auseinander hervorgehen. Dies kann so interpretiert werden, daß die Kopplung zwischen den durch die Valenzfunktionen repräsen-

[1]) Vgl die oben (S. 253) zitierte Rechnung von WHELAND.

tierten (nicht stationären) Zuständen durch die Umwandlung eines in den anderen zustande kommt, und daß die hierzu notwendige Elektronenverschiebung nur zwischen Bindungsnachbarn möglich ist.

Zur Berechnung der stationären Zustände des Systems sind die in Gleichungen (6), (7) und (8) angegebenen Werte der Koeffizienten in das allgemeine Gleichungssystem (2) einzusetzen. Die Eigenwertdifferenzen, auf die es hier vor allem ankommt, ergeben sich dann in Abhängigkeit von den eingeführten Konstanten $Q-Q'$, β' und β. Diese Größen haben dieselben Werte für alle möglichen ebenen Atomanordnungen des Ions. Daher ergeben sich für die verschiedenen Stellungstautomeren (vgl. oben S. 251) im Rahmen der durchgeführten Näherung gleiche Energiedifferenzen und daher gleichliegende Absorptionsgebiete[1]). (Höhe und Breite der Absorption, die in anderer Weise bestimmt sind, werden dagegen verschieden sein.) Von den Größen $Q-Q'$, β' und β sind nach ihrer Definition die beiden ersten von der Natur der auxochromen Gruppen abhängig, während β allein durch die sie verbindenden Kettenatome gegeben ist. Aus der Definition der verschiedenen Größen geht weiter hervor, daß $Q-Q'$ von der Art der Auxochrome stärker abhängt als β'. Zudem bedingt die Struktur des mit den Größen Q, Q', β und β' gebildeten Gleichungssystems (2), daß eine Änderung von $Q-Q'$ stärkere Verschiebungen der Energiedifferenzen zur Folge hat, als eine gleich große Änderung von β'. Es liegt daher nahe, das Modell weiter so zu vereinfachen, daß $Q-Q'$ die einzige mit der Natur der auxochromen Gruppe veränderliche Größe wird. Es ist dies die „Energie"differenz einer C- und einer A-Formel. In erster Näherung wird der Wert dieser Differenz mit abnehmender Ionisierungsenergie der Gruppe $-A$ zunehmen. Für quantitative Betrachtungen sind darüber hinaus noch die Unterschiede in den einzelnen Bindungsenergien zu berücksichtigen. Ferner ist dabei zu beachten, daß die Ionisierungsenergien nicht die freier Atome sind, sondern von der Konfiguration des Moleküls und außerdem in schwer zu übersehender Weise vom Lösungsmittel abhängen. Hier werden wir diese Schwierigkeiten dadurch umgehen, daß wir $Q-Q'$ bzw. die Größe $(Q-Q')_\beta$ als Modellkonstante betrachten, deren genauer Wert nötigenfalls empirisch zu ermitteln ist.

Die Größe β' soll nach den obigen Überlegungen als unabhängig von der Natur der Auxochrome betrachtet werden. Eine Abschätzung

[1]) Bei Stellungsisomeren ist diese Erscheinung bekannt. Vgl. Th. Förster, Sammelreferat S. 559.

ergibt, daß β' die ungefähre Größenordnung von β und auch wahrscheinlich dasselbe Vorzeichen besitzt. Da die uns interessierenden Eigenschaften des Systems vom genauen Wert von β' wenig, vom Vorzeichen sogar überhaupt nicht abhängen, führen wir die Rechnungen der Einfachheit halber für $\beta' = \beta$ durch.

3. Durch Einsetzen der Werte (6), (7) und (8) ergibt sich aus (2) folgendes Gleichungssystem:

$$(Q - W_j)c_{jk} - \beta c_{j,k-1} - \beta c_{j,k+1} = 0, \quad -\frac{n-3}{2} \leq k \leq \frac{n-3}{2}. \tag{10}$$

$$(Q' - W_j)c_{j,\pm(n-1)/2} - \beta c_{j,\pm(n-3)/2} = 0\ ^1). \tag{10'}$$

Zur Erfüllung der Gleichungen (10) sollen folgende Ansätze benutzt werden:

$$c_{jk} = \frac{1}{N_j} \cos k\delta_j \qquad \text{für } j = 0, 2, 4 \ldots \tag{11}$$

$$c_{jk} = \frac{1}{N_j} \sin k\delta_j \qquad \text{für } j = 1, 3, 5 \ldots \tag{11'}$$

Der erste Ansatz ergibt eine symmetrische, der zweite eine antisymmetrische Lösung. In beiden Fällen ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (10) die Energie W_j in Abhängigkeit von der Phase δ_j des Lösungsansatzes:

$$W_j = Q - 2\beta \cos \delta_j. \tag{12}$$

Aus Gleichung (10') folgt dann

$$(Q' - Q + 2\beta \cos \delta_j) \cos \frac{n-1}{2} \delta_j - \beta \cos \frac{n-3}{2} \delta_j = 0,$$

bzw.

$$(Q' - Q + 2\beta \cos \delta_j) \sin \frac{n-1}{2} \delta_j - \beta \sin \frac{n-3}{2} \delta_j = 0,$$

woraus man durch einfache goniometrische Umformungen unter Einführung der Abkürzung

$$L = \frac{Q - Q'}{\beta} \tag{13}$$

zwei Bestimmungsgleichungen für δ_j erhält.

$$\frac{\cos \frac{n+1}{2} \delta_j}{\cos \frac{n-1}{2} \delta_j} = L \qquad \text{für gerade Lösungen } (j = 0, 2, 4 \ldots), \tag{14}$$

$$\frac{\sin \frac{n+1}{2} \delta_j}{\sin \frac{n-1}{2} \delta_j} = L \qquad \text{für ungerade Lösungen } (j = 1, 3, 5 \ldots) \tag{14'}$$

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß man ein formal ähnliches Gleichungssystem bei der Behandlung der Schwingungen einer linearen Kette gekoppelter Oszillatoren erhält. Hierauf gründet sich die Möglichkeit von Analogiebetrachtungen, die für die anschauliche Interpretation der Theorie recht wertvoll sein können.

Bei gegebenem n, d. h. gegebener Atomzahl des Systems, bestimmen Gleichungen (14) und (14′) die Phasen δ_j der einzelnen Lösungen (12). Diese Phasen δ_j können reell oder komplex sein, im letzteren Falle muß aber ihr Realteil ein ganzzahliges Vielfaches von π sein. Dies folgt daraus, daß nur für solche Werte von δ_j Gleichung (12) reelle Eigenwerte W_j ergibt. Es existieren, wie man leicht feststellt, insgesamt n verschiedene Lösungen, von denen $n/2$ bei geradzahligem, $(n+1)/2$ bei ungeradzahligem n zum geraden Lösungstyp gehören, die übrigen zum ungeraden Lösungstyp. Die Festlegung des Normierungsfaktors N_j in Gleichungen (11), (11′) ist willkürlich, geschieht aber zweckmäßig durch die Forderung

$$\sum_k c_{j,k}^2 = 1. \tag{15}$$

Hier interessieren vor allem die Zustände niederster Energie des Systems. In dem als wahrscheinlich angenommenen Fall $\beta > 0$ entsprechen diese großen positiven Werten von $\cos \delta_j$, d. h. rein imaginären oder kleinen reellen Werten von δ_j. Der Fall $\beta < 0$ läßt sich durch die Substitution $\delta_j \to \pi + \delta_j$ auf den angenommenen Fall zurückführen, wobei die Gesamtheit der Lösungen von (14) und (14′) unverändert bleibt. Die einzigen hervorgerufenen Änderungen sind Vorzeichenänderungen der c_{jk}, die jedoch Größen mit physikalischer Bedeutung nicht beeinflussen, da diese quadratisch in den c_{jk} sind.

Die Natur der beiden endständigen auxochromen Gruppen $-A$ des Systems wird durch die in Gleichung (13) definierte Größe $L = (Q - Q')/\beta$ berücksichtigt. Diese ist bei $\beta > 0$ um so größer, je niedriger die „Energie" Q' der $\bar{A}$-Formeln gegenüber der „Energie" Q der $\dot{C}$-Formeln ist. Für die Werte $L = 0$, ± 1 und ∞ lassen sich bei beliebigem n die Lösungen der Gleichungen (14) und (14′) leicht finden. Diese sind

$$\left.\begin{aligned}
L = -\infty &: \delta_j = \frac{(j+1)\pi}{n-1} \text{ mit } j = 0, 1, \ldots n-3, \\
&\quad \delta_{n-2} = \delta_{n-1} = \pi + i\infty, \\
L = -1 &: \delta_j = \frac{(j+1)\pi}{n} \text{ mit } j = 0, 1, \ldots n-1, \\
L = 0 &: \delta_j = \frac{(j+1)\pi}{n+1} \text{ mit } j = 0, 1, \ldots n-1, \\
L = 1 &: \delta_j = \frac{j\pi}{n} \quad \text{mit } j = 0, 1, \ldots n-1, \\
L = \infty &: \delta_0 = \delta_1 = i\infty; \; \delta_j = \frac{(j-1)\pi}{n-1} \text{ mit } j = 2, 3, \ldots n-1.
\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Für $L=0$ sind die mit diesen Werten berechneten Energien in Abb. 1 in Abhängigkeit von n dargestellt. (Für $L=\pm 1$ und $L=\infty$ erhält man, wie aus (16) ersichtlich, die entsprechende Darstellung durch eine Umnumerierung.) Man erkennt aus Abb. 1, daß die Differenz zwischen Grundzustand ($j=0$) und erstem Anregungszustand ($j=1$), welche die Lage des längstwelligen Absorptionsgebietes bestimmt, mit zunehmendem n abnimmt. Dies entspricht einer Verschiebung dieses Absorptionsgebietes mit zunehmender Länge des konjugierten Systems zu längeren Wellen.

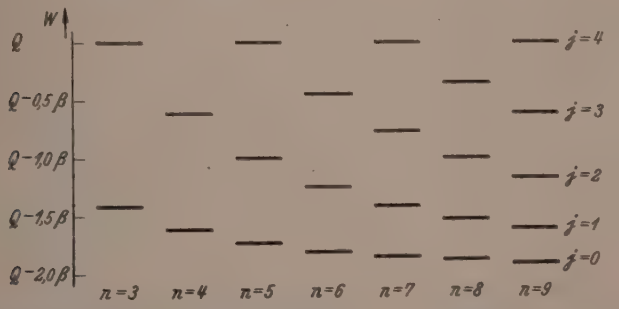
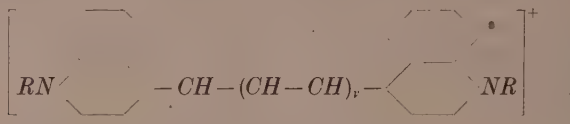


Abb. 1. Energiewerte W_j der Quantenzustände von Modell I für $L=0$ und verschiedene Werte von n. (Nur die niedrigen Quantenzustände mit $W_j < Q$ sind wiedergegeben.)

Abb. 1 läßt erkennen, daß es im allgemeinen zur Behandlung der Lichtabsorption im sichtbaren Spektralgebiet nur notwendig ist, den ersten Anregungszustand zu betrachten. Die Anregungsenergie des nächst höheren Zustandes beträgt mehr als das Doppelte von der des ersten, so daß die beiden Absorptionsgebiete bei Wellenlängen liegen, die sich um mehr als einen Faktor 2 unterscheiden. Wenn das längstwellige Gebiet im Sichtbaren liegt, ist die Lage des nächsten noch im Ultraviolett.

Die erhaltenen Ergebnisse beziehen sich natürlich zunächst nur auf Farbstoffionen des in Modell I dargestellten Typus. Zu einer Nachprüfung sind nicht genügend Vertreter bekannt. Man wird aber erwarten dürfen, daß die qualitativen Ergebnisse allgemeinere Gültigkeit besitzen. So ist die Absorptionsbandenverschiebung mit zunehmender Länge des Systems zu längeren Wellen eine allgemeine Erscheinung, die in verschiedenen Farbstoffklassen beobachtet werden

kann. Insbesondere von KÖNIG[1]) ist hierauf hingewiesen worden, aus dessen Institut auch eine Reihe schöner Beispiele stammt. Wir wollen hier nur die Reihe der Vinylenhomologen des Cyanins betrachten, die besonders eingehend untersucht sind. Es handelt sich hier um Kationen der nachstehenden allgemeinen Formel



Deren längstwellige Absorptionsmaxima haben folgende Lagen[2]):

	$\nu=0$	$\nu=1$	$\nu=2$	$\nu=3$	$\nu=4$	$\nu=5$	$\nu=6$
λ_{max}:	5930 Å	7040 Å	8100 Å	9320 Å	(10000 Å)	(11000 Å)	(12000 Å)

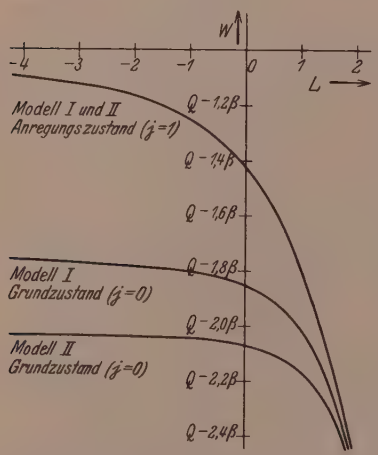


Abb. 2. Energiewerte W_j der Quantenzustände $j=0$ und $j=1$ von Modell I und II für $n=7$ in Abhängigkeit von der Auxochromstärke L.

Die Veränderungen mit der Art der auxochromen Gruppen lassen sich ebenfalls an Abb. 1 diskutieren, bequemer jedoch an Abb. 2, in der die Energiewerte der beiden niedrigsten stationären Zustände des Systems mit $n=7$ in Abhängigkeit von der die Auxochrome charakterisierenden Größe L dargestellt sind. $L=-\infty$ ($Q'=\infty$) entspricht dabei der unsubstituierten Kette. Bei dieser ist die Energie der $\overset{+}{A}$-Formeln so hoch, daß allein die $\overset{+}{C}$-Formeln an den niedrigen Zuständen des Systems Anteil haben. Mit zunehmenden Werten von L nimmt die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem Anregungszustand ab, so daß sich das Absorptionsgebiet zu längeren Wellen verschiebt. Es erscheint daher sinnvoll, die Größe $L=(Q-Q')/\beta$ als die Stärke der auxochromen Gruppe $-A$ zu bezeichnen. Wie

[1]) W. KÖNIG, J. prakt. Chem. (2) **112** (1926) 1. [2]) Nach N. I. FISHER und F. M. HAMER, Proc. Roy. Soc. London (A) **154** (1936) 703. Eingeklammerte Werte sind einer Darstellung von W. KÖNIG entnommen, Z. wiss. Photogr. **34** (1935) 15.

oben bereits festgestellt[1]) ist anzunehmen, daß $Q-Q'$ mit abnehmender Ionisierungsenergie der Gruppe $-A$ zunimmt. Damit nimmt auch ihre Auxochromstärke zu. Gruppen vom Typus $-NR_2$ müssen also stärkere Auxochrome sein als solche vom Typus $-OR$. Mit dieser Aussage befinden wir uns in Übereinstimmung mit WIZINGER, der für die Stärke der Auxochrome folgende empirische Skala aufgestellt hat[2]):

$$-OCH_3,\ -OH,\ -NH_2,\ -N(CH_3)_2,\ -N(C_2H_5)_2,\ -NH(C_6H_5).$$

Auch die Unterschiede, die z. B innerhalb der Gruppen vom Typus $-NR_2$ bestehen, lassen sich im Rahmen der hier gegebenen Theorie begründen, wenn man die Elektronenstruktur der Gruppen genauer betrachtet und sterische Wirkungen berücksichtigt[3]).

Bisher ist nur die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand betrachtet worden. Aber auch die Energie des Grundzustandes selbst ist von Bedeutung. Daß sie um den Betrag der Resonanzenergie niedriger ist als die „Energie" der stabilsten einzelnen Valenzformel des Systems, äußert sich in einer charakteristischen Stabilität des Systems gegenüber Umsetzungen verschiedener Art[4]). Am Beispiel der Hydrolyse soll dies näher betrachtet werden. Es handelt sich hierbei um die Reaktion

$$\text{Farbstoffkation} + \text{Hydroxylion} \rightarrow \text{Carbinol}.$$

Im Gegensatz zum Farbstoffkation ist das Carbinol in der betrachteten Näherung durch eine einzige Formel beschreibbar, die aus einer Carbeniumformel hervorgeht. Zur Diskussion der Energiebilanz kann man den Vorgang formal so betrachten, als ob er über ein Farbstoffkation ohne Resonanz stattfände, das durch eine einzige $\overset{+}{C}$-Formel zu beschreiben wäre:

$$\underset{1}{\text{Farbstoffkation}} \rightarrow \underset{2}{\text{Carbeniumkation ohne Resonanz}} \xrightarrow{+OH^-} \underset{3}{\text{Carbinol}}.$$

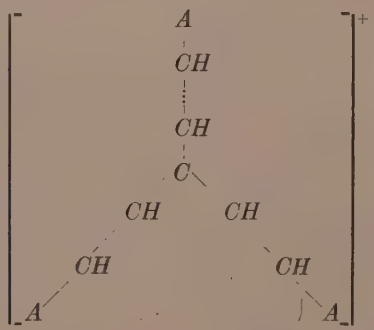
Die Reaktion $2 \rightarrow 3$, die Hydrolyse eines Carbeniumkations ohne Resonanz, ist stark exotherm, die dabei frei werdende Energie sei mit ΔW_{II} bezeichnet. Die bei der Reaktion $1 \rightarrow 2$ frei werdende Energie ist W_0-Q, nämlich die Differenz der Energie des Grund-

[1]) Siehe S. 256. [2]) R. WIZINGER, Organische Farbstoffe S. 26. [3]) Siehe TH. FÖRSTER, Sammelreferat S. 568. [4]) Diesen Zusammenhang hat insbesondere SCHWARZENBACH behandelt. Vgl. etwa G. SCHWARZENBACH, M. BRANDENBURGER, G. H. OTT und O. HAGGER, Helv. chim. acta 22 (1937) 490.

zustandes und einer Carbeniumformel. Da W_0 kleiner als Q ist (vgl. etwa Abb. 1 und 2), ist diese Reaktion endotherm. Die Reaktionsenergie des stattfindenden Prozesses $1 \rightarrow 3$ ist $W_0 - Q + \Delta W_H$ und somit kleiner als ΔW_H. Das Hydrolysegleichgewicht ist hierdurch zugunsten des Farbstoffions verschoben. Und zwar ist dies um so mehr der Fall, je stärker die beiden endständigen auxochromen Gruppen sind.

Völlig analog läßt sich auch die Beständigkeit des Farbstoffions gegenüber der Reduktion zur Leukoverbindung behandeln, bei der ebenfalls die Mesomerie zerstört wird.

4. Das Modell der unverzweigten Kette stellt eine geeignete Schematisierung dar für die Ionen des Cyanin, Isocyanin, Pseudoisocyanin, deren Vinylenhomologen und davon abgeleiteter Farbstoffe. Für die Ionen der Triphenylmethanfarbstoffe erscheint die Schematisierung durch ein verzweigtes Modell angemessener, das als Modell II bezeichnet werden soll.



(II)

Die Länge der drei Zweige sei als gleich angenommen, desgleichen sollen die Auxochrome gleichartig sein. Auf die Wiedergabe der verschiedenen mesomeren Valenzformeln dieses Systems sei verzichtet, da diese in der entsprechenden Weise wie bei Modell I zu bilden sind. Sie unterscheiden sich wie dort durch den Ort der resultierenden positiven Ladung und die Lokalisierung der Bindungen. Zur Erleichterung des Vergleiches mit Modell I soll in Modell II mit n nicht die Gesamtzahl der Valenzformeln bezeichnet werden, sondern die Zahl derjenigen, welche die Ladung auf zwei von den drei Zweigen einschließlich des Zentralatoms tragen. In Modell I und II sind dann bei gleichem n die auxochromen Gruppen durch die gleiche

Zahl (nämlich $2n-5$) zwischenliegender C-Atome getrennt. Die Valenzformeln seien mit χ'_k, χ''_k und χ'''_k bezeichnet, wo k die Entfernung des Ladungsträgers vom Zentralatom angibt und die einzelnen Zweige durch ′, ″ und ‴ unterschieden sind. Wir beschränken uns auf Systeme mit ungeradem n, bei denen eine Valenzformel mit der Ladung am Zentralatom existiert, die mit χ_0 bezeichnet werde. Die drei A-Valenzfunktionen sind in der gewählten Bezeichnung $\chi'_{(n-1)/2}$ $\chi''_{(n-1)/2}$ und $\chi'''_{(n-1)/2}$.

Gleichungssystem (2) lautet für Modell II folgendermaßen[1]):

$$(Q-W_j)c^{(i)}_{jk}-\beta c^{(i)}_{j,k-1}-\beta c^{(i)}_{j,k+1}=0 \qquad 1\leqq k\leqq\frac{n-3}{2},\ (i)=',\,'',\,''' . \tag{17}$$

$$(Q-W_j)c_{j_0}-\beta c'_{j_1}-\beta c''_{j_1}-\beta c'''_{j_1}=0 . \tag{17'}$$

$$(Q'-W_j)c^{(i)}_{j,(n-1)/2}-\beta c^{(i)}_{j,(n-3)/2}=0 . \tag{17''}$$

Entsprechend der Symmetrie von Modell II gibt es totalsymmetrische und entartete Lösungen dieser Gleichungen. Die entarteten Lösungen erhält man durch die Ansätze

$$c'_{jk}=0 \qquad c''_{jk}=\frac{1}{N_j}\sin k\delta_j \qquad c'''_{jk}=-\frac{1}{N_j}\sin k\delta_j \tag{18}$$

$$c'_{jk}=-\frac{1}{N_j}\sin k\delta_j \qquad c''_{jk}=0 \qquad c'''_{jk}=\frac{1}{N_j}\sin k\delta_j \tag{18'}$$

$$c'_{jk}=\frac{1}{N_j}\sin k\delta_j \qquad c''_{jk}=-\frac{1}{N_j}\sin k\delta_j \qquad c'''_{jk}=0 \tag{18''}$$

Zwischen den drei Lösungsgruppen besteht eine lineare Abhängigkeit, so daß nur zwei von ihnen unabhängige Bedeutung haben. Der Ansatz (18) entspricht einer antisymmetrischen Lösung für die Zweige ″ und ‴. Identifiziert man die Koeffizienten dieses Ansatzes in folgender Weise mit denen von Ansatz (11′):

$$c''_{jk}=c_{jk}, \qquad c'''_{jk}=c_{j,-k},$$

so werden Gleichungen (17′, 17″, 17‴) mit Gleichungen (10′, 10″) identisch, und wir können die für Modell I gefundenen Lösungen benutzen. Die dort gefundene Phasenbedingung der antisymmetrischen Lösungen von Modell I

$$\frac{\sin\frac{n+1}{2}\vartheta_j}{\sin\frac{n-1}{2}\vartheta_j}=L \qquad (j=1,3,5\ldots) \tag{15}$$

[1]) Dieses Gleichungssystem steht in formaler Analogie zu dem, das man bei der Behandlung der Schwingungen einer verzweigten Kette gekoppelter Oszillatoren erhält. Vgl. Anm. 1, S. 257.

gilt daher gleichzeitig für die entarteten Lösungen von Modell II. Die mit diesen Phasen δ_j aus Gleichung (12) berechneten Energiewerte sind die gleichen wie für die antisymmetrischen Lösungen von Modell I.

Die symmetrischen Lösungen von Modell II erhält man durch den Ansatz

$$c'_{jk} = c''_{jk} = c'''_{jk} = \frac{1}{N_j} \cos(k\delta_j + \gamma_j). \tag{19}$$

Aus Gleichung (17) erhält man hiermit wieder Gleichung (12). Aus Gleichung (17′) folgt

$$(Q - W_j) \cos \gamma_j - 3\beta \cos(\delta_j + \gamma_j) = 0$$

oder

$$\operatorname{tg} \gamma_j = \frac{1}{3} \operatorname{ctg} \delta_j. \tag{20}$$

Aus Gleichung (17″) erhält man unter Berücksichtigung von (12)

$$(Q' - W_j) \cos\left(\frac{n-1}{2}\delta_j + \gamma_j\right) - \beta \cos\left(\frac{n-3}{2}\delta_j + \gamma_j\right) = 0.$$

$$\frac{\cos\left(\frac{n+1}{2}\delta_j + \gamma_j\right)}{\cos\left(\frac{n-1}{2}\delta_j + \gamma_j\right)} = \frac{Q - Q'}{\beta} = L. \tag{21}$$

Gleichung (21) unterscheidet sich von der entsprechenden Gleichung (14) durch die darin enthaltene Größe γ_j. Durch deren Elimination mit Gleichung (20) erhält man schließlich

$$\frac{\sin\frac{n+3}{2}\delta_j - 2\sin\frac{n-1}{2}\delta_j}{\sin\frac{n+1}{2}\delta_j - 2\sin\frac{n-3}{2}\delta_j} = L. \tag{22}$$

Allgemeine Lösungen dieser Gleichung für beliebiges n können nicht angegeben werden. Zweckmäßigerweise berechnet man L bei gegebenen n als Funktion von δ_j, woraus man durch Umkehrung δ_j und endlich W_j als Funktion von L erhält. Für $n = 7$ ist in Abb. 2 (S. 260) die in dieser Weise erhaltene Energie W_0 des Grundzustandes von Modell II dargestellt und mit W_0 von Modell I verglichen. Man erkennt, daß auch für Modell II mit zunehmender Stärke der Auxochrome (dargestellt durch die Größe L) die Energie des Grundzustandes absinkt, wobei gleichzeitig die Energiedifferenz zum ersten Anregungszustand ebenfalls kleiner wird. Bei den Modell II entsprechenden Triphenylmethanfarbstoffen ist die entsprechende Absorptionsverschiebung zu längeren Wellen von Wizinger durch Bei-

spiele belegt worden[1]). Für die in Tabelle 1 angegebenen Ionen liegen quantitative Absorptionsmessungen vor[2]).

Tabelle 1.

Ion[3])	Lösungsmittel	Farbe	Mittlere Absorptionswellenlänge $\bar{\lambda}$ (Å)
$[C(C_6H_5)_3]^+$	Schwefeldioxyd	gelb	4210
$[C(C_6H_4OCH_3)_3]^+$	Aceton + Wasser	orange	4750
$[C(C_6H_4OH)_3]^+$	Alkohol	orange	4790
$[C(C_6H_4NH_2)_3]^+$	Alkohol	rot	5320
$[C(C_6H_4N(CH_3)_2)_3]^+$	Alkohol	violett	5660
$[C(C_6H_4NHC_6H_5)_3]^+$	Alkohol	blau	5920

Als mittlere Absorptionswellenlänge λ wurde dabei das arithmetische Mittel der Halbwertswellenlängen beiderseits des Maximums gewählt. Diese Größe charakterisiert den Schwerpunkt der Absorption besser als die Wellenlänge des Maximums.

Man erkennt aus Tabelle 1, daß die Gruppen des Typus $-NR_2$ wesentlich stärkere Auxochrome sind als die des Typus $-OR$, wie dies von der Theorie auch verlangt wird. Die Unterschiede zwischen $R=H$ und $R=CH_3$ usw. sind nur bei der Aminogruppe erheblich, wo sie vom Standpunkt der Theorie auch verständlich sind[4]).

Ferner erkennt man aus Abb. 2, daß bei gleichem n der Grundzustand von Modell II tiefer liegt als derjenige von Modell I. (Aus Gleichung (22) läßt sich dies leicht für beliebiges n ableiten.) Da die ersten Anregungszustände beider Modelle gleiche Energie haben, bedeutet dies, daß bei gleichem n die Lichtabsorption von Modell I bei längeren Wellen liegt als die von Modell II. Den beiden Modellen entsprechen qualitativ die Kationen von Michlers Hydrolblau $[HC(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]^+$ und von Kristallviolett $[C(C_6H_4N(CH_3)_2)_3]^+$. Deren Absorptionsgebiete (λ) liegen bei 6035 Å bzw. 5660 Å. Tatsächlich absorbiert also das Modell I entsprechende Ion bei längeren Wellen als das Modell II entsprechende.

Da in Modell II der erste Anregungszustand entartet ist, entspricht das längstwellige Absorptionsgebiet zwei verschiedenen Über-

[1]) R. Wizinger, Organische Farbstoffe, S. 26. [2]) Nach L. C. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1673. H. Lund, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1358 sowie eigenen Messungen. [3]) Alle Substituenten in *p*-Stellung zum Zentralatom. [4]) Th. Förster, Sammelreferat, S. 568.

gängen mit gleicher Frequenz. Die größere Breite (in einigen Fällen sogar Aufspaltung) des Absorptionsgebietes, die man bei Ionen mit dreizähliger Symmetrie beobachtet, kann als Andeutung dieser Duplizität aufgefaßt werden. Beweisend ist aber die offensichtliche Aufspaltung, die sich bei Störung der Symmetrie durch unsymmetrische Auxochromsubstitution ergibt. Im Methoxymalachitgrün[1]), das als Beispiel hierfür herangezogen werden kann, beträgt diese Aufspaltung etwa 1500 Å.

5. Es erscheint angebracht, neben den Energien der stationären Elektronenzustände auch die zugehörigen Eigenfunktionen zu betrachten. Nach Gleichung (1) sind dies Linearkombinationen der Valenzfunktionen mit den Koeffizienten c_{jk}. Das Quadrat c_{jk}^2 eines solchen Koeffizienten gibt die Beteiligung der Valenzfunktion χ_k an dem Zustand j des Systems an.

Die Koeffizienten sind für Modell I den Gleichungen (11), (11′) zu entnehmen, für Modell II den Gleichungen (18), (19), wobei die Normierungsfaktoren nach Gleichung (15) zu bestimmen sind. Für $n=7$ und verschiedene Werte von L sind in Abb. 3 die Koeffizienten c_{0k} und c_{1k} dargestellt[2]). Man erkennt die zunehmende Beteiligung der $\overset{+}{A}$-Valenzfunktionen mit wachsender Stärke der Auxochrome. Im Falle $L=-\infty$ (keine bzw. unendlich schwache Auxochrome) werden Grund- und Anregungszustand nur von C-Valenzfunktionen gebildet, während mit wachsenden Werten von L die $\overset{+}{A}$-Funktionen sich zunehmend beteiligen ($L=-1, 0, 1$), dann überwiegen ($L=2$) und schließlich im Grenzfall $L=\infty$ allein beteiligt sind. Im ersten Grenzfall stellt das System ein Carbeniumion dar, im zweiten je nach der Art der auxochromen Gruppen ein Ammonium-, Oxonium- usw. Ion. In den zwischenliegenden Fällen ist das System weder das eine noch das andere. In keinem Falle aber ist die Ladung an einem der Atome lokalisiert, sondern stets verteilt sich diese über mehrere Atome. Ladungsträger in diesem Sinne sind die Auxochrome und von diesen ausgehend jedes zweite Kohlenstoffatom der Kette. Für Modell I kann man diese Ladungsverteilung etwa folgendermaßen darstellen:

$$\overset{(+)}{A}-\overset{(+)}{C}H-CH-\overset{(+)}{C}H\ldots\overset{(+)}{C}H-CH-\overset{(+)}{C}H-\overset{(+)}{A}.$$

[1]) Vgl. Th. Förster, Sammelreferat, S. 567. [2]) Die Analogie zu den Schwingungen eines Systems gekoppelter Oszillatoren, deren Amplituden den c_{jk} entsprechen, ist hier besonders deutlich.

Jede der hier angeschriebenen Ladungen bedeutet aber nur einen Bruchteil der einen positiven Elementarladung, welche das Ion als Ganzes trägt. Die Teilladungen an den einzelnen Atomen sind verschieden groß und außerdem in den einzelnen Quantenzuständen

Abb. 3. Koeffizienten $c_{0\,k}$ und $c_{1\,k}$ der Eigenfunktionen $\psi_0 = \sum_k c_{0\,k}\chi_k$ und $\psi_1 = \sum_k c_{1\,k}\chi_k$ von Modell I und II für $n = 7$ und verschiedene Werte der Auxochromstärke L. (Von den drei Zweigen des Modells II sind nur zwei wiedergegeben und von den beiden entarteten Eigenfunktionen dieses Modells ist diejenige dargestellt, welche sich auf diese beiden Zweige verteilt.)

des Systems verschieden. (Im Quantenzustand j ist der Bruchteil der Elementarladung an dem Atom, das in der Valenzformel k Ladungsträger ist, gerade gleich c_{jk}^2.) Innerhalb der Kette alterniert der Ladungszustand von Atom zu Atom, wie es in ähnlicher Weise schon König[1]) formelmäßig dargestellt hat. In unseren Modellen sind die

[1]) W. König, J. prakt. Chem. (2) **112** (1926) 1.

Unterschiede allerdings sehr gering, da es sich nur um Bruchteile einer Elementarladung handelt.

Die behandelten Modelle repräsentieren die Kationen basischer Farbstoffe. Für analog konstituierte Anionen lassen sich entsprechende Modelle angeben. An Stelle der von WIZINGER als „positivierende" Auxochrome bezeichneten Gruppen $-NR_2$, $-OR$ usw. treten hier die Gruppen $-NO_2$, NO oder ähnliche, sogenannte „negativierende" Auxochrome oder „Antiauxochrome". Diese sind dadurch charakterisiert, daß sie unter Aufnahme einer negativen Elementarladung ihre homöopolare Wertigkeit (als ganze Gruppe!) von eins auf zwei erhöhen. Unter Benutzung der üblichen Valenzformeln läßt sich dies bei der Nitrosogruppe folgendermaßen darstellen:

$$-N=O \longrightarrow =N-O^{-}.$$

In der EISTERTschen Schreibweise[1]) stellt sich dies deutlicher so dar:

$$-N=O \longrightarrow =N-\bar{O}\,.$$

Bei der Nitrogruppe ist die Darstellung ähnlich, jedoch (wegen der inneren Mesomerie dieser Gruppe) weniger einfach auszudrücken.

Mit solchen Antiauxochromen an den Enden einer einfachen oder verzweigten Methinkette erhält man Anionen, deren Behandlung derjenigen der Kationen analog ist.

Für die tatsächlich existierenden Farbstoffe — mit Ausnahme der KÖNIG-REGNERschen — können die behandelten Modelle nur als stark schematisierte Bilder gelten. Abgesehen von den an ihnen gefundenen verallgemeinerungsfähigen Gesetzmäßigkeiten dürfte ihre Behandlung aber auch insofern von Wert sein, als sie einen geeigneten Ausgangspunkt zur Behandlung komplizierterer, von ihnen ableitbarer Systeme darstellt.

---

[1]) B. EISTERT, loc. cit.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern[1]).

Von

Claudia Lieseberg.

(Mit 11 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 40.)

Es wird die Emanierfähigkeit radioaktiver Lösungen bei Zugabe von Sulfaten und Carbonaten verfolgt. Die Untersuchungen zeigen, daß bei Gegenwart von Salzen, die mit Radiumsulfat und Radiumcarbonat zur Mischkristallbildung fähig sind, ein starker Abfall der Emanationsentwicklung festzustellen ist. (Teil I.)

In Zusammenhang damit werden Adsorptionsuntersuchungen mit Emanation bei Pulvern, insbesondere Zinksulfiden, angestellt. Mit zwei verschiedenen Methoden wird übereinstimmend gezeigt, daß der Schwermetallzusatz bei Zinksulfid-Phosphoren eine durch die Zentrenbildung verursachte Strukturänderung des Grundmaterials zur Folge hat. (Teil II.)

Einleitung.

Aus früheren Untersuchungen[2]) ist bekannt, welchen Einfluß die Löslichkeitsverhältnisse auf die Verwendbarkeit von Radiumlösungen zu Eichzwecken ausüben und auf welchen Voraussetzungen die Haltbarkeit solcher Lösungen beruht. Dabei zeigte sich gleichzeitig ein einfacher Weg, mit Hilfe der Emanationsentwicklung in Flüssigkeiten allgemeine Fragen der Löslichkeit zu verfolgen. Liegt nämlich keine vollständige Lösung aller vorhandenen Bestandteile bzw. eine Ausfällung vor, so ist mit einem Rückgang der Emanationsentwicklung gegenüber der reinen Lösung dann zu rechnen, falls im unlöslichen oder ausfallenden Teil die radioaktive Muttersubstanz mehr oder weniger gebunden oder die Emanation selbst adsorbiert wird. Da es sich in solchen Fällen um feinste Suspensionen handelt, kann aus deren Verhalten auf ihre strukturellen und chemischen Eigenschaften geschlossen werden. Auch außerhalb einer Flüssigkeit kann man an Pulvern mit eingebauter radioaktiver Substanz Struktur und chemisches Verhalten untersuchen, was schon in einigen Arbeiten[3]) gezeigt wurde. Auch lassen sich nicht nur mit der Emanationsent-

[1]) D 16. [2]) A. Becker, Z. Physik **83** (1933) 701, siehe auch O. Hahn, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2014. [3]) K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231. G. Grace und N. Riehl, Angew. Ch. **51** (1938) 873; Z. allg. anorg. Chem. **233** (1937) 365; Angew. Ch. **52** (1939) 112.

wicklung aktivierter Substanzen, sondern mit dem umgekehrten Vorgang der Emanationsadsorption an Substanzen, die keine radioaktiven Bestandteile eingebaut haben, solche Untersuchungen[1]) durchführen.

In dieser Arbeit soll erstens in Fortsetzung der Beobachtungen von A. Becker der Einfluß von Sulfaten und Carbonaten auf die Emanationsentwicklung radioaktiver Substanzen (Teil I) weiter verfolgt und zweitens mit Hilfe der Emanationsadsorption die Struktur einiger Pulver (Teil II) untersucht werden.

Teil I.

Einfluß von Sulfaten und Carbonaten auf die Emanationsabgabe radiumhaltiger Lösungen.

In früheren Beobachtungen[2]) von A. Becker wurde gezeigt, welchen Einfluß die Anwesenheit von Sulfaten und Carbonaten auf die Emanationsabgabe einer radiumhaltigen Lösung hat. Schon bei einer SO_4-Konzentration von $2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ % macht sich eine kleine Verringerung der Emanationsentwicklung bemerkbar, die bis auf 12·5 % abnehmen kann bei einer Erhöhung der Konzentration auf $5 \cdot 10^{-3}$ %. Das Absinken des Emaniervermögens der Flüssigkeit erfolgte um so rascher, je größer die zugegebene Menge der SO_4-Ionen war. Auch bei Zusatz von Carbonat trat eine deutliche Veränderung der Emanationsabgabe auf, die wesentlich geringer war als unter dem Einfluß von Sulfat, da hierbei ein weit größerer Zusatz von Carbonat notwendig war. Bei diesen Versuchen konnte man in der Flüssigkeit keinerlei Trübung eines ausfallenden Niederschlages feststellen. A. Becker nimmt eine Komplexbildung innerhalb der Flüssigkeit an, die sehr von der Zeit und der Konzentration der komplexbildenden Substanz abhängt. Die Messung der Emanation erfaßt also nicht nur die Emanationsentwicklung des gelösten Radiums, sondern auch einen Teil des in die unsichtbaren Komplexe eingebauten Radiums, der ganz davon abhängt, wie die Emanation aus der Oberfläche dieser Komplexe heraustreten kann. Dabei kann die Gegenwart von Barium oder anderen Kationen die Zahl der Komplexe und somit das Emaniervermögen beeinflussen. Besonders Barium, das in Beckers Lösungen in einer Konzentration von etwa $5{\cdot}10^{-5}$ % enthalten war, schien

[1]) W. Siebert, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 169. [2]) Siehe Anm. 2 der vorausgehenden Seite.

einen wesentlichen Einfluß zu haben, was auch in einer späteren Arbeit von F. KROPF[1]) als wahrscheinlich hingestellt wurde.

Um diesen Einfluß des Bariums und auch anderer Erdalkalien eindeutig zu verfolgen, sollen in dieser Arbeit unter Zugrundelegung einer soweit als möglich bariumfreien Radiumlösung weitere Versuche über die Einwirkung von Sulfaten und Carbonaten ohne und mit Zusatz bekannter Mengen eines Barium- und eines Calciumsalzes durchgeführt werden.

Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Es wurde nachstehende Versuchsanordnung gewählt: Die Flüssigkeiten werden zur Messung der Emanationsabgabe in Gluckerflaschen eingeschmolzen und, immer auf gleiche Erholungszeit bezogen, im BECKERschen Emanometer[2]), das mit einem Quadrantelektrometer verbunden ist, gemessen.

Zur Herstellung der Präparate werden kleine Mengen einer reinen Radiumchloridlösung (Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} mg*Ra*/100 g) mit etwa 20 bis 30 cm³ destilliertem Wasser versetzt. Man ermittelt zuerst die Emanationsabgabe dieser Lösung und gibt dann nacheinander bestimmte Mengen eines löslichen Sulfats, Carbonats, Barium- oder Calciumsalzes hinzu und spült mit destilliertem Wasser nach. Die Vermehrung der Flüssigkeit durch wiederholtes Zugeben hat keinen Einfluß auf die Emanationsabgabe. Zur Durchmischung der Lösung läßt man einige Minuten lang Luft hindurchgluckern, schmilzt dann ab und mißt die Lösung nach bestimmten Erholungszeiten. Die Meßergebnisse sind in den Abb. 1 bis 6 dargestellt. Als Abszisse ist das Alter der Präparate in Tagen, als Ordinate sind die Prozentzahlen des Emaniervermögens in bezug auf die reine Lösung bzw. Sk/1 Min. des Elektrometers aufgetragen, wobei alle Werte auf gleiche Erholungszeiten umgerechnet sind. Die Dauer der Einwirkung des betreffenden Salzgehaltes ist besonders angegeben.

Versuchsergebnisse.

a) Untersuchung des SO_4-Einflusses ohne und mit Bariumzusatz.

Versuch 1. Etwa 20 cm³ einer Ausgangsradiumlösung, deren Emanationsabgabe mehrmals gemessen und im Mittel mit dem Wert 100 bezeichnet wird, werden mit 0·03 % SO_4 versetzt, dann zur Er-

[1]) F. KROPF, S.-B. Akad. Wiss. Wien IIa **148** (1939) 163. [2]) A. BECKER, Strahlentherapie **15** (1923) 365.

holung abgeschmolzen und während der folgenden Tage wieder gemessen. Abb. 1 zeigt zuerst den Einfluß von SO_4 innerhalb 6 Tagen, in denen das Emaniervermögen, wie man sieht, bis auf 85 % abnimmt. Diese Abnahme ist wesentlich geringer als die von BECKER beobachtete und im vorstehenden bereits erwähnte. Um dieser großen Verschiedenheit des Abfalles nachzugehen, gibt man in die Lösung einen kleinen Bariumchloridkristall und schmilzt wieder ab. Es ist sofort eine Trübung zu sehen, die dann langsam in einen feinen kristallinen Niederschlag von Bariumsulfat übergeht. Schon bei der ersten Messung macht sich ein starker Abfall der Emanationsentwicklung bis zu 11 % der reinen Lösung bemerkbar, woraus man schließen darf, daß die erwähnte Verschiedenheit offenbar dem Bariumgehalt

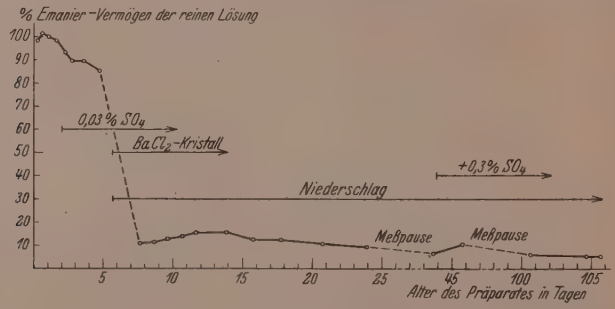


Abb. 1. Versuch 1: SO_4-Einfluß ohne und mit Bariumzusatz.

der von BECKER benutzten Ausgangslösung zuzuschreiben ist. Wir betrachten es dabei nicht als völlig ausgeschlossen, daß auch die von uns benutzte Ausgangslösung nicht ganz bariumfrei ist, und könnten die hier gefundene anfängliche geringe Wirkungsabnahme vielleicht dadurch erklären. Nach dem ersten starken Abfall ist über eine geringe Zeitdauer kaum eine weitere Änderung festzustellen. Die Emanationsabgabe schwankt zwischen 11 und 15 %. Nach 43 Tagen Beobachtungszeit wird der Lösung nochmals 0·5 cm³ einer 16 %igen Schwefelsäure zugesetzt. Das Emaniervermögen, das in dieser Zeit noch schwach abgenommen hat, erhöht sich etwas, um nach 50 Tagen Meßpause wieder einen kontinuierlichen Abfall anzuzeigen. Die Radiumlösung zeigt also ein langsames Absinken der Emanationsabgabe über sehr lange Zeiten, in diesem Fall während ungefähr 100 Tagen von 12·5 auf 6 %.

Versuch 2. Um den Bariumeinfluß auf das Emaniervermögen mehr quantitativ zu zeigen, wird in etwa 25 cm³ einer wässerigen Radiumlösung zuerst 1 cm³ einer 0·1%igen Bariumchloridlösung zugesetzt, so daß ein Bariumgehalt von 0·0024% entsteht. Man sieht in Abb. 2, daß dieses Zugeben von Bariumchlorid keinerlei Einfluß auf die Emanationsentwicklung hat. Wird jetzt 0·0028% SO_4 zugefügt, so zeigt sich unter gleichzeitiger Niederschlagsbildung ein starkes Absinken bis zu 12·3% und nach 78 Tagen Meßzeit bis zu 8·6%. Der starke SO_4-Einfluß ist also in Übereinstimmung mit dem vorhergehenden Versuch einem, wenn auch geringen, Bariumzusatz zur Ausgangslösung zuzuschreiben. Die Löslichkeit von Bariumsulfat ist 10^{-5} Mol/l, das Löslichkeitsprodukt also 10^{-10} (Mol/l)².

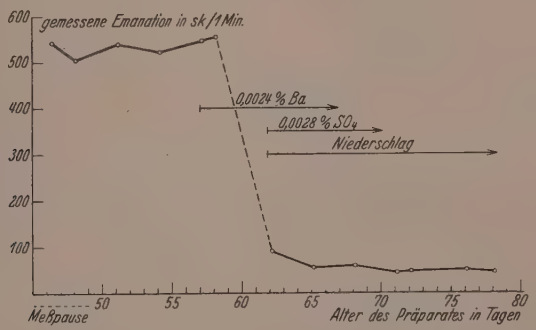


Abb. 2. Versuch 2: SO_4-Einfluß mit Bariumzusatz.

Durch Hinzugeben der oben angebenen Menge von SO_4 und Barium wird das Löslichkeitsprodukt $4·6 \cdot 10^{-8}$ (Mol/l)², und Bariumsulfat fällt daher aus.

b) Untersuchung des SO_4-Einflusses bei Calciumzusatz.

Versuch 3. Es interessiert ferner das Verhalten einer radiumhaltigen Lösung, der an Stelle von Bariumchlorid eine Calciumchloridlösung zugesetzt wird, bei Zugabe von Sulfaten. Zur Untersuchung dieser Frage wird wiederum eine reine wässerige Radiumlösung von etwa 25 cm³ nach mehrfachem Ermitteln des Emanationsgehaltes mit bestimmten, allmählich gesteigerten Mengen eines löslichen Calcium- und Sulfatsalzes versetzt und dann ihre Emanationsentwicklung gemessen. Da die Flüssigkeitsmenge durch das wiederholte Zugeben sehr groß wird, ist es nötig, das Präparat in eine größere Glucker-

flasche umzufüllen. Dabei ist ein Verlust an Flüssigkeit entstanden, der sich in einer Abnahme des Emaniervermögens auswirkt, wovon der sichtbare Sprung in Abb. 3 herrührt. Die in dieser Abbildung zusammengefaßten Messungen weisen merkliche Schwankungen auf. Sie sind offenbar teilweise dadurch hervorgerufen, daß wegen der Kürze der benutzten Erholungszeiten von durchschnittlich 5 Stunden und der relativ langen Entnahmedauer der Emanation von rund 10 Minuten geringe Unsicherheiten in der Zeitfestlegung sich erheblich auswirken; andererseits können sie durch die große Zahl der einzelnen Zusätze und die hierbei zwischendurch sich einstellenden Konzentrationsschwankungen verursacht sein; schließlich ist ein Einfluß

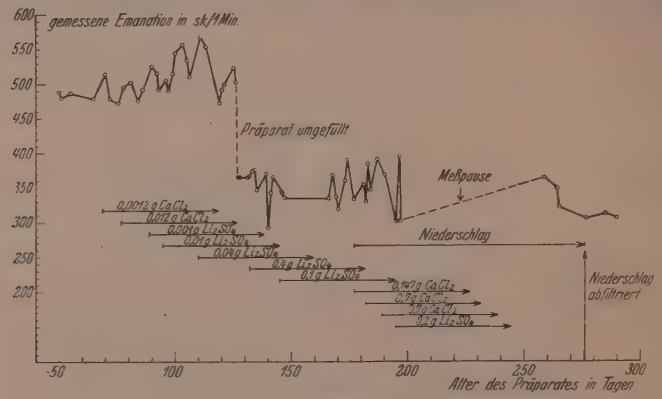


Abb. 3. Versuch 3: SO_4-Einfluß mit Calciumzusatz.

geringer Temperaturverschiedenheiten bei den einzelnen Messungen möglich. Abgesehen von diesen Schwankungen erkennt man, daß Sulfat in Gegenwart von Calcium auf das Emaniervermögen einer radiumhaltigen Lösung keinen Einfluß hat. Nach 177 Tagen Meßzeit tritt eine Trübung auf, die sich bei erneuten Zusätzen von Sulfat zu einem feinen kristallinen Niederschlag von monoklinem $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ vermehrt. Beim Erscheinen dieser Trübung sind im ganzen 0·0551 g $=0{\cdot}0598\,\%$ Calcium und 0·482 g $=0{\cdot}523\,\%$ SO_4 in der Flüssigkeit vorhanden. Trotz des Niederschlages nimmt das Emaniervermögen nicht ab. Nach einem Alter der Lösung von 276 Tagen wird der Niederschlag des Präparates durch Filtrieren durch ein Barytfilter von der Lösung getrennt. Das Filtrat wird in eine saubere Glockerflasche gefüllt und nach einer bestimmten Erholungszeit gemessen.

Es zeigt dieselbe Emanationsentwicklung wie das Präparat vor dem Filtrieren. Das Radium ist also vollständig in Lösung geblieben trotz des ausfallenden $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, und Emanationsadsorption am Niederschlag ist nicht merklich vorhanden.

Versuch 4 (mit Heidelberger Radiumsole).

Als eine Salzlösung, für welche die hier untersuchten Verhältnisse eine Rolle spielen, wird noch die Heidelberger Radiumsole bezüglich des SO_4-Einflusses geprüft. Dieselbe enthält nach neuerer Analyse[1]) neben sehr viel Calcium, Strontium, Magnesium, Kalium und Natrium auch Bariumchlorid, und zwar 0·019 g/kg Sole und einen Radiumgehalt von etwa $2 \cdot 10^{-9}$ g Radium/l[2]). Um die Genauigkeit der

Abb. 4. Versuch 4: SO_4-Einfluß in Heidelberger Radiumsole.

Emanationsmessung zu steigern, werden 2·5 l der Sole auf ungefähr den sechsten Teil eingedampft. Da beim Eindampfen sehr viel Salze ausfallen, kann der Prozentgehalt des Bariums in der erhaltenen Lösung nicht genau angegeben werden. Im Spektralapparat ist Barium neben sehr viel Natrium, Calcium und Strontium nur spurenhaft sichtbar. Wird nun dieser Lösung nach dem früheren Verfahren in mehreren Intervallen SO_4 zugesetzt, so beobachtet man den in Abb. 4 dargestellten Verlauf der Emanierfähigkeit. Dieselbe wird durch geringste SO_4-Beimengung nicht merklich verändert, obwohl sofort ein Niederschlag auftritt, sinkt aber dann bei weiterem Zugeben von SO_4 zeitlich sehr stark ab und wird innerhalb 173 Tagen bis auf 8% herab verfolgt.

[1]) Nach freundlicher Angabe von Prof. Dr. E. Müller, Heidelberg.
[2]) A. Becker, Z. anorg. allg. Chem. **131** (1923) 209.

c) Untersuchung des Carbonateinflusses mit Calciumzusatz.

Versuch 5. Zur genauen Untersuchung des Carbonateinflusses wurde eine Radiumlösung von etwa 40 cm³ mit 10 cm³ einer 7%igen Calciumchloridlösung und nach einigen Tagen mit 5 cm³ einer 5%igen Natriumcarbonatlösung versetzt. Das Ergebnis zeigt Abb. 5. Beim Zugeben von Calciumchlorid zeigt sich keine die Versuchsunsicherheit überschreitende Veränderung der Emanationsentwicklung, auch beim ersten Versetzen mit Natriumcarbonat tritt innerhalb von 6 Tagen keinerlei Veränderung des Emaniervermögens auf, obwohl sich ein dicker voluminöser Niederschlag gebildet hat, der innerhalb von 12 Stunden in eine fein kristalline Form übergeht. Erst beim nochmaligen Versetzen mit Carbonat nimmt die Emanationsentwicklung auf 33·5% und im Laufe von weiteren 6 Tagen bis auf 4% ab. Man muß hier annehmen, daß die Emanation mit dem Radium im Niederschlag stark gebunden ist und man darin erheblich stärkere Konzentration annehmen kann als in der Lösung. Um diese Deutung zu prüfen, wird eine weitere ähnliche Versuchsreihe durchgeführt (Versuch 6), deren Ergebnis in Abb. 6

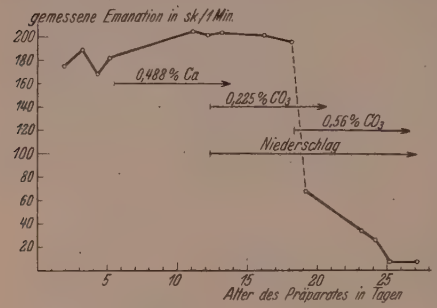


Abb. 5. Versuch 5: Carbonateinfluß mit Calciumzusatz.

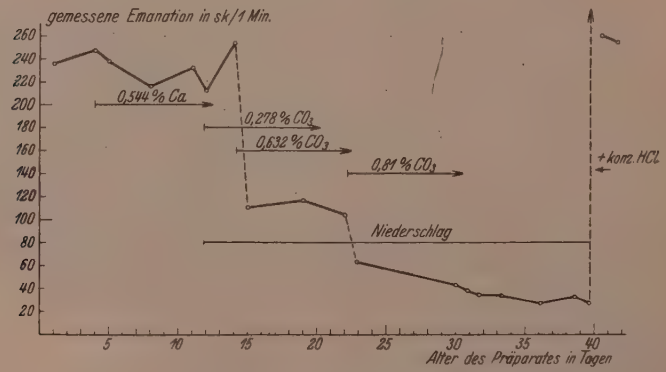


Abb. 6. Versuch 6: Carbonateinfluß mit Calciumzusatz.

dargestellt ist. Der Zusatz von Calcium und Carbonat hat qualitativ dasselbe Ergebnis wie im vorhergehenden Versuch. Nachdem die meßbare Emanationsabgabe auf etwa 12 % der ursprünglichen gesunken war, wurde das Präparat nach mehrtägiger Erholungszeit ohne Gasverlust mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt und der vorhandene Niederschlag dadurch gelöst. Die dabei frei gewordene Emanationsmenge war sehr beträchtlich, und das Präparat zeigte hierauf wieder die ursprünglich gemessene Emanationsentwicklung.

Deutung.

Versuch 1 und 2. Die Tatsache, daß die Emanationsentwicklung in Gegenwart von Barium bei Zugabe von Sulfat in einer radiumhaltigen Lösung bis unter 10 % absinkt, kann folgende Erklärung finden. Das Löslichkeitsprodukt des Radiumsulfates wird bei Zusatz der angegebenen Mengen Sulfat nicht erreicht. Ist Barium jedoch anwesend, so kann das Radium zusammen mit Barium als Sulfat unter Mischkristallbildung ausfallen[1]). Mischkristallbildung tritt dann auf, wenn verschiedene Salze im gleichen Kristalltypus kristallisieren. Bariumsulfat kristallisiert rhombisch, und es ist anzunehmen, daß Radiumsulfat auch wegen der sonstigen häufigen Gleichheit der Eigenschaften ebenfalls rhombisch kristallisiert. Radiumsulfat wird also mit Bariumsulfat unter Mischkristallbildung ausfallen, und das Entweichen der Emanation wird dadurch erschwert.

Versuch 3. In Anwesenheit von Calcium und SO_4 ist die Emanationsentwicklung, abgesehen von einigen Schwankungen, immer die gleiche geblieben und sogar dann, als sich ein starker Niederschlag von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ bildete. Das $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristallisiert im monoklinen System und das mit Bariumsulfat isomorphe Radiumsulfat im rhombischen. Es werden keine Mischkristalle gebildet, das Radium bleibt in Lösung. Auch scheint der Niederschlag die in der Flüssigkeit gelöste Emanation nicht zu adsorbieren. Das Emaniervermögen ist also trotz Calcium und SO_4 immer das gleiche.

Versuch 4. Das stufenförmige Abnehmen der Emanationsabgabe des Solepräparates bei Zugabe von SO_4 beruht offenbar darauf, daß das jeweils zugesetzte SO_4 durch mehrere verschiedene Metalle gebunden werden kann, und daß infolgedessen die Mitwirkung

[1]) Vgl. H. A. Doerner und W. M. Hoskins, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 662. O. Hahn, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2014.

des in relativ geringer Menge vorhandenen Bariums anfänglich zurückgedrängt wird.

Versuch 5 und 6. Das Absinken der Emanationsentwicklung bei Zugeben von Carbonat ist weniger einfach zu erklären. Das Calciumcarbonat ist beim Ausfallen zunächst amorph, um dann langsam zu kristallisieren. In kalten Flüssigkeiten entstehen Calcitkristalle, in warmen die weniger beständige Modifikation Aragonit. Calcit ist rhomboedrisch, Aragonit rhombisch. Beim ersten Versetzen mit Natriumcarbonat nimmt die Emanierfähigkeit nicht ab, das Radium bleibt also in Lösung. Erst beim zweiten Zugeben von Natriumcarbonat, wenn alles vorhandene Calcium als Calciumcarbonat ausgefällt ist, nimmt (Versuch 5) die Emanationsentwicklung innerhalb 7 Tagen bis zu 4% ab. Das bedeutet, daß Radium vollständig in den Niederschlag übergegangen ist. Radium hat als Radiumcarbonat trotz des anderen Kristalltypus mit dem rhomboedrischen Calcit Mischkristalle gebildet. Radiumcarbonat ist wie Bariumcarbonat rhombisch. Man spricht hier nach HAHN[1]) von einer erzwungenen Mischbarkeit oder isodimorpher Mischkristallbildung. Beim Zusetzen von *HCl* löst sich der Niederschlag auf, auch das Radium geht in Lösung, und die Emanationsentwicklung hat denselben Wert wie vor der Fällung.

Zusammenfassung I.

Die Emanierfähigkeit einer Radiumlösung bei Zugabe von Sulfaten und Carbonaten hängt davon ab, ob Radiumsulfat oder Radiumcarbonat mit den sonst in der Lösung vorhandenen Salzen zur Mischkristallbildung fähig ist. Ist dies der Fall, so hat die radiumhaltige Lösung bei Zugabe von Sulfat und Carbonat eine stark verringerte Emanierfähigkeit. Daraus ergibt sich, daß kleine Verunreinigungen von Sulfat und Carbonat die Emanierfähigkeit einer reinen Radiumlösung nicht beeinflussen. Sehr empfindlich sind Lösungen mit Zusätzen von Barium — so daß das früher übliche Zusetzen von Barium zum Zweck der Haltbarkeitssteigerung radioaktiver Lösungen als verfehlt bezeichnet werden muß — während Calcium das Emaniervermögen besonders in Gegenwart von Sulfat nicht herabsetzt.

[1]) O. HAHN, Applied Radiochemistry 81.

Teil II.

Emanationsadsorption an Pulvern.

In den vorausgehenden Untersuchungen waren die in den benutzten Lösungen auftretenden Niederschläge teilweise ohne jeden Einfluß auf die Emanierfähigkeit, oder ein solcher Einfluß war auf eine Ausfällung des Radiums zurückzuführen, und eine Adsorption der Emanation an diesen Niederschlägen trat nicht merklich in Erscheinung. Um die Oberflächeneigenschaften und die sie bedingende Struktur jedenfalls wenig adsorbierender Stoffe weiter zu verfolgen, wurden in systematischen Versuchen eine Reihe trockener Pulver auf ihre Adsorptionsfähigkeit näher untersucht.

Schon in früheren Arbeiten waren Versuche über die Emanationsadsorption zur Klärung der Oberflächenerscheinungen fein verteilter fester Körper[1]), die Adsorption von Gasgemischen in Gegenwart von Emanation[2]), die Adsorption an Glas und Quarzfäden[3]) und an Kohle und Kieselgel[4]) durchgeführt worden. Besonders letztere Arbeit entwickelte ein einwandfreies Meßverfahren und zeigte, daß die Adsorption der Radiumemanation an festen Oberflächen denselben Gesetzmäßigkeiten folgt wie in Flüssigkeiten. Es treten bestimmte stationäre Gleichgewichtszustände auf, die ein von der Temperatur abhängiges Konzentrationsverhältnis der Emanation zwischen flüssiger oder fester Substanz und ihrer Umgebung darstellen. Die Adsorption der Emanation folgt also dem gleichen Gesetz wie die anderer Gase und hat den Vorteil, daß man mit sehr kleinen Partialdrucken arbeiten kann und daß ihre Messung sehr empfindlich ist. Wir haben, um gleichzeitig einen Beitrag zur Beantwortung damit zusammenhängender Fragestellungen anderer Arbeiten des Instituts zu liefern, als Pulver verschiedene Phosphore benutzt, um auf diesem Wege etwaige Aussagen über deren Struktur machen zu können. Es soll dabei untersucht werden, wie weit zwischen ungeglühtem und geglühtem Zinksulfid und zwischen zwei Präparaten, die im selben Glühprozeß mit und ohne Metallzusatz präpariert werden, Unterschiede in der Adsorption und damit in ihrem Bau zu finden sind.

[1]) O. Hahn und M. Blitz, Z. physik. Chem. **126** (1927) 323. [2]) W. Siebert, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 169. [3]) G. Neutard, Inaug.-Diss. Heidelberg 1933. [4]) A. Becker und K. H. Stehberger, Ann. Physik, 5. Folge **1** (1929) 529.

Versuchsanordnung und Meßmethode.

Zur Untersuchung dieser Frage werden zwei Verfahren angewendet.

1. Gasdurchströmungsverfahren.

Meßanordnung. — Die Meßanordnung ist in Abb. 7 dargestellt. Das Emanometer E dient in Verbindung mit einem Quadrantelektrometer zur Emanationsmessung. Damit verbunden sind über ein Wattefilter die beiden Adsorptionsgefäße A, denen über ein Vorratsgefäß scharf getrocknete Emanation aus einem schwachen Radiumpräparat zugeführt werden kann.

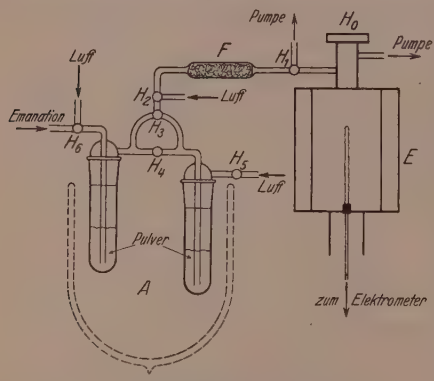


Abb. 7. Versuchsanordnung zum Gasdurchströmungsverfahren.

Der Versuchsgang ist folgender: Die Adsorptionsgefäße werden mit den zu vergleichenden Präparaten, deren Herstellungsweise später noch beschrieben wird, gefüllt, indem man immer eine Lage Glaswolle mit einer Lage Substanz übereinander schichtet. Darauf wird die ganze Apparatur über H_1 evakuiert und über H_6 Emanation langsam in die Adsorptionsgefäße übergeleitet, um sich dort gleichmäßig zu verteilen. Dann wird H_6 geschlossen, die beiden Adsorptionsgefäße durch H_4 voneinander getrennt und die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen Pulver und Umgebung abgewartet. Als Einstelldauer für das Adsorptionsgleichgewicht werden Wartezeiten von mehreren Stunden bis zu 8 Tagen gewählt. Aus Abb. 8 geht hervor, daß der adsorbierte Bruchteil bei allen benutzten Versuchstemperaturen schon nach 4 Stunden einen festen Grenzwert erreicht. Da derselbe mit abnehmender Temperatur, wie erwartungsgemäß aus der Abb. 8 ersichtlich wird, erheblich ansteigt, werden die Messungen zur Erhöhung der Genauigkeit an gekühlten Pulvern vorgenommen. Nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes wird zu seiner Bestimmung sowohl die nichtadsorbierte wie die im Pulver adsorbierte Emanation nach dem schon von Becker und Stehberger benutzten Verfahren im Emanometer nacheinander gemessen.

Die Bestimmung der nichtadsorbierten Emanation geschieht in folgender Weise: Das Emanometer wird bis zu H_3 evakuiert und einige Sekunden zum Druckausgleich mit einem der Adsorptionsgefäße verbunden. Dann läßt man durch H_2 Luft zum völligen Hineinspülen der Emanation in das Emanometer nachströmen und mißt nach Einstellen des Atmosphärendruckes die Emanation in üblicher Weise. Das Adsorptionsgefäß bleibt während des Druckausgleiches immer gekühlt. Die Emanation, die sich zwischen den beiden Hähnen H_2 und H_3 noch befindet und durch die nachströmende Luft nicht in das Emanometer gelangt, ist im Verhältnis zu den 1·5 l fassenden

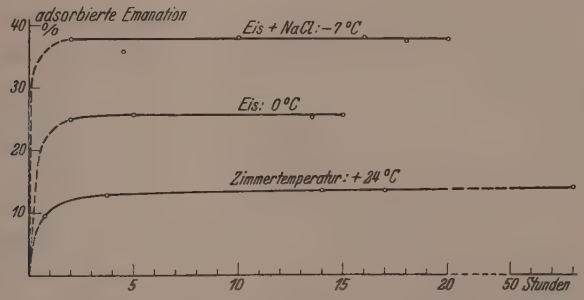


Abb. 8. Adsorption des ungeglühten ZnS in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer.

Vorraum des Emanometers so geringfügig, daß man sie vernachlässigen kann. Das Konzentrationsgleichgewicht wird durch den kurzen Druckausgleich nicht so rasch verändert, daß die vorher adsorbierte Emanation mit der nichtadsorbierten zur Messung gelangte, so daß auch diese eventuelle Fehlerquelle unbedeutend bleibt[1]). Genau so wird mit dem anderen Adsorptionsgefäß verfahren.

Zur Messung der adsorbierten Emanation wird die Kühlung der Adsorptionsgefäße entfernt und an ihre Stelle ein Wasserbad von ungefähr 60° C gebracht, um die Emanation auszutreiben und nach Einspülen in das Emanometer für sich zu messen. Die Adsorptionsgefäße sind nach dem Prinzip der Gluckerflaschen gebaut, so daß die Luft das Präparat bis in die untersten Schichten durchströmt und die in der Substanz adsorbierte Emanation mitführt.

[1]) Vgl. hierzu auch W. Siebert, a. a. O.

In dieser Weise wird das Konzentrationsgleichgewicht jedes Adsorptionsgefäßes untersucht und für jedes der beiden jeweils zu vergleichenden Präparate eine längere Meßreihe durchgeführt. Dabei ist es selbstverständlich, daß vor jeder neuen Messung die ganze Apparatur mit emanationsfreier frischer Luft durchspült wird. Die Volumina der beiden Adsorptionsgefäße sind vollkommen gleich, so daß die Meßergebnisse beider ohne weiteres miteinander vergleichbar sind.

Mit Hilfe dieser Methode soll zunächst untersucht werden, ob das nicht fluorescenz- und phosphorescenzfähige ungeglühte Grundmaterial (*ZnS*) im Vergleich mit dem aus demselben Material geglühten fluorescenzfähigen, aber nicht phosphoreszierenden reinen *ZnS* (ohne Metallzusatz) Unterschiede in der jeweiligen Emanationsadsorption aufweist. Dann interessiert, ob die Phosphorescenzfähigkeit desselben Stoffes, welche durch *Cu*-Zusatz in einer Konzentration von nur 10^{-4} im Glühprozeß erhalten wird, sich in der Emanationsadsorption bemerkbar macht.

Präparation und Meßergebnisse. — Als Ausgangsmaterial verwendet man reinstes gefälltes *ZnS*, füllt einen Teil (3·6 g in 50 cm^3) in das eine Adsorptionsgefäß, während der andere gleiche Teil 25 Minuten lang bei 850° C geglüht und dann zum Vergleich in das andere Adsorptionsgefäß gefüllt wird. Dann untersucht man die Adsorption beider Proben nach dem oben beschriebenen Meßverfahren. Tabelle 1 zeigt den vom Pulver jeweils adsorbierten Bruchteil der Gesamtemanation bei Adsorptionstemperaturen zwischen −8° C und −13° C. Es tritt zunächst die Zunahme der Adsorption mit abnehmender Temperatur schon innerhalb des kleinen Variationsbereiches deutlich hervor. Besonders auffällig ist der erhebliche Unterschied der Werte für geglühtes und ungeglühtes *ZnS*. Er ist

Tabelle 1. Adsorption von *ZnS*.

ZnS	Temperatur °C	Adsorption v. H.
Geglüht: 25 Min. bei 850° C	— 8	5·0
	— 9	5·7
	— 10	6·0
	— 13	8·7
Ungeglüht	— 8	28·5
	— 9	31·6
	— 10	37·0
	— 13	38·0

dem durch das Glühen hervorgerufenen Strukturunterschied beider Proben zuzuschreiben. Das gefällte *ZnS* ist amorph und geht während des Glühprozesses in eine kristalline Form über. Man kennt zwei Formen des *ZnS*: eine reguläre und eine hexagonale (Blende und Wurtzit). Letztere entsteht aus der regulären bei etwa 1000° C und ist bei höheren Temperaturen die beständigste. Im gegenwärtigen Fall liegt offenbar die Blendeform vor, und wir müssen schließen, daß ungeglühtes *ZnS* eine viel größere innere Oberfläche hat als geglühtes. Eine Arbeit von N. Riehl und G. Graue[1]) über die Porenweite und das innere Volumen amorpher und kristalliner Stoffe bestätigt diese Annahme, indem sie für ungeglühtes und geglühtes *ZnS* Dichtewerte von 3·78 bzw. 4·14 angibt.

Zum Vergleich zwischen *ZnS* ohne und mit *Cu*-Zusatz werden beide Präparate während des gleichen Glühprozesses im Röhrenofen hergestellt. Dabei hat es sich als praktisch erwiesen, zur Präparation Quarzröhren zu verwenden, die nach einer Seite hin abgeschmolzen sind und mit den abgeschmolzenen Enden gegeneinander im Röhrenofen liegen. Dadurch ist verhindert, daß *Cu* bei der hohen Glühtemperatur von einem Präparat in das andere übergeht und es verunreinigt. Zur Vermeidung der Oxydation des *ZnS* werden in die nach außen offenen Quarzröhren einige Schwefelkristalle an eine mäßig warme Stelle geschoben, ohne daß sie mit dem *ZnS* in Berührung kommen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse mehrerer Versuchs-

Tabelle 2. Adsorption bei −80° C, je 3·6 g Präparat in 50 cm³.

Glühdauer und Glühtemperatur	*ZnS*	Adsorption v. H.
1. 20 Min. bei 950° C 0·000125 g *Cu*/g *ZnS*	mit *Cu*	6·5
		7·0
		6·4
	ohne *Cu*	—
		15·8
		16·0
2. 20 Min. bei 950° C 0·000125 g *Cu*/g *ZnS*	mit *Cu*	6·9
		5·3
		6·0
	ohne *Cu*	15·8
		14·5
		14·7

[1]) N. Riehl und G. Graue, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 365.

reihen für die Präparate, die auf diese Art gewonnen sind, zusammengestellt. Als Adsorptionstemperatur wurde für sie $-80°$ C gewählt, damit die gesuchten Verhältnisse möglichst deutlich erkennbar werden.

Es handelt sich hier um zwei in gleicher Weise hergestellte Präparate, für die gut übereinstimmendes Verhalten gegenüber der Emanation gefunden ist. Der Phosphor (mit *Cu*) zeigt in beiden Fällen geringere Adsorption, so daß auf eine kleinere innere Oberfläche zu schließen ist.

2. γ-Strahlenmethode.

Zur weiteren Verfolgung der aufgeworfenen Frage wurde noch ein zweites Meßverfahren benutzt, das sich gegenüber dem Durchströmungsverfahren durch größere Einfachheit und eine erhebliche Genauigkeit auszeichnet, dafür allerdings die Verwendung höherer Emanationskonzentrationen voraussetzt.

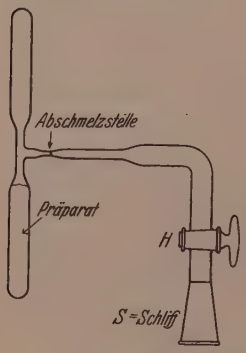


Abb. 9. Versuchsanordnung zur γ-Strahlmethode.

Die Methode besteht darin, ein Röhrchen bestimmter Form, das die zu untersuchende Substanz enthält, mit Emanation zu füllen und die Verteilung der letzteren auf zwei Teile des Röhrchens mit Hilfe der γ-Strahlung zu messen. Die Form des Röhrchens ist in Abb. 9 abgebildet; sie zeigt zwei volumengleiche Teile, die durch eine engere kurze Röhre miteinander in Verbindung stehen. Nach Einfüllen des zu messenden Pulvers in den einen Rohrteil, den es nahezu anfüllen soll, wird das Ganze an der Pumpe unter Zwischenschaltung eines in flüssiger Luft stehenden Kühlgefäßes evakuiert und mehrere Stunden im elektrischen Ofen zum Zweck der Entgasung und insbesondere der völligen Trocknung auf 200° bis 300° C erhitzt. Dann wird der Hahn *H* verschlossen und das Röhrchen mittels des Schliffes *S* an eine Emanationspumpe angeschlossen, dort nochmals evakuiert, mit scharf getrockneter Emanation beschickt und hierauf an der vorgesehenen Verengung abgeschmolzen. Es handelt sich nun darum, daß sich im Rohr der Gleichgewichtszustand der Emanationsverteilung zwischen Pulver und umgebendem Volumen einstellt. Um dies zu beschleunigen und sicherzustellen, wird das Röhrchen mit

dem Ansatz auf einen langsam laufenden Motor gesetzt und längere Zeit in Rotation gebracht, wobei das Pulver ständig von einem Rohrteil in den anderen läuft und so mit der Emanation vermischt wird. Danach wird die γ-Strahlung jeder Rohrhälfte für sich in einem mit

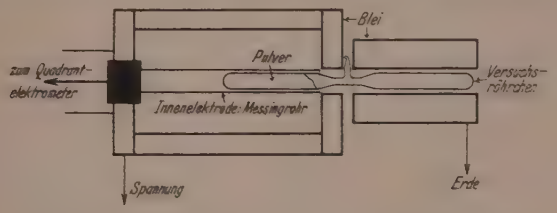


Abb. 10. Versuchsanordnung zur γ-Strahlmethode.

dicken Bleiwänden versehenen Kondensator gemessen in der auf Abb. 10 ersichtlichen Anordnung. Solche Messungen werden an der gleichen Probe über längere Zeit nach jeweiliger Durchmischung vielfach wiederholt. Aus dem Verhältnis der Meßwerte beider Hälften,

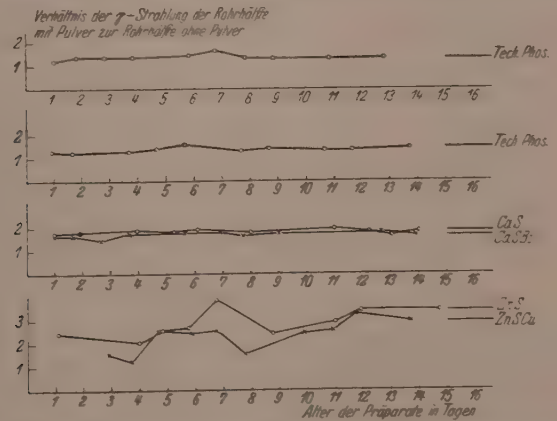


Abb. 11. Emanationsadsorption verschiedener Versuchspräparate.

aus der Anzahl Gramm der adsorbierenden Substanz und aus den Volumenverhältnissen ergibt sich der Adsorptionskoeffizient des Pulvers, und zwar soll er angegeben werden als das Verhältnis der Emanationsmenge im Gramm Pulver zur Emanationsmenge im Kubikzentimeter der Umgebung im Gleichgewichtszustand. Das Ergebnis einiger solcher Versuchsreihen ist in Abb. 11 veranschaulicht.

Es ist hier jeweils das Verhältnis der gemessenen γ-Strahlung für die mit dem Pulver beschickte und die vom Pulver freie Rohrhälfte für jeden Einzelversuch aufgetragen. Man ersieht, daß dieses Verhältnis vom Alter der Präparate praktisch unabhängig ist, daß also stets mit dem Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes und einem zeitlich konstanten — von der vorhandenen Absolutmenge der Emanation unabhängigen — Adsorptionsvermögen der Präparate gerechnet werden kann. Erhebliche Schwankungen machen sich nur bei den beiden *ZnS*-Proben bemerkbar. Dieselben sind offenbar dadurch verursacht, daß diese Proben stark mehlig waren, daher teilweise an der Glaswand klebten, sich weniger gut durchmischen ließen und nicht völlig aus dem einen Rohrteil entfernbar waren. Dieser Umstand erschwert leider die beabsichtigte Entscheidung über den Einfluß des *Cu*-Zusatzes, der ebenso wie der Einfluß des *Bi*-Zusatzes zu den *CaS*-Präparaten bei den Einzelmessungen nicht immer eindeutig hervortritt. Wir müssen daher die letzten Schlüsse auf die Mittelwerte aus allen einem Präparat zukommenden Meßdaten stützen. Dieselben sind für alle untersuchten Pulver in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt, und zwar finden sich hier sogleich die mit

Tabelle 3. Adsorptionsuntersuchungen an *ZnS*- und *CaS*-Phosphoren.

Phosphore	Glühdauer und Glühtemperatur	Adsorptionskoeffizient cm^3/g
ZnS	15 Min. bei 950 bis 970° C	6·04
ZnSCu	0·000125 g *Cu*	4·37
CaS	25 Min. bei 950 bis 970° C	2·60
CaSBi		2·37
CaS + Flußmittel	12 Min. bei 950 bis 970° C	2·76
CaSBi + Flußmittel		2·50

Tabelle 4. Adsorptionsuntersuchungen an technischen Phosphoren.

ZnS	Adsorptionskoeffizient cm^3/g
Höchst 10000 Maschen	12·3
Höchst ohne	0·77
De Haen *N* grün	0·72
Sidot Maier	0·65
Bl 200/350	0·58

Berücksichtigung der Mengen- und Volumenverhältnisse berechneten Adsorptionskoeffizienten in ihrer oben angegebenen Definition[1]).

Die Unterschiede des *Cu*-haltigen gegenüber dem metallfreien *ZnS* treten hier schärfer hervor, wie schon mit der anderen Methode gefunden, in der Weise, daß reines *ZnS* mehr adsorbiert als *ZnSCu*. Die absoluten Zahlenwerte in Tabelle 2 und 3 sind natürlich nicht miteinander zu vergleichen. Auch beim *CaS* wird die Adsorption durch *Bi*-Zusatz verringert. Auffällig ist die Adsorption der einen Blendensorte in Tabelle 4 gegenüber der meist viel geringeren Adsorption der anderen Proben auch im Vergleich zu den von uns hergestellten Präparaten, die auf erheblich verschiedene freie Oberflächen der einzelnen Stoffe (wohl durch mehr oder weniger große Zusätze verursacht) hinweist.

Zusammenfassung II.

Die Methode der Emanationsadsorption wird als ein empfindliches Nachweismittel für strukturelle Verschiedenheiten von Stoffen erkannt, sofern sie sich durch Oberflächenvorgänge bemerkbar machen.

Die Adsorptionsuntersuchungen an Phosphoren und deren Grundmaterial insbesondere zeigen, daß der für die Phosphorescenz charakteristische Schwermetallzusatz Veränderungen im Stoffgefüge verursacht, die sich in einer Verschiedenheit der inneren Oberflächengröße kenntlich macht. Daß die Adsorptionsfähigkeit, wie an zwei verschiedenen Phosphorarten übereinstimmend beobachtet ist, durch den Metallzusatz verringert wird, kann wohl unmittelbar als Anzeichen einer mit Stoffzusammenballung verbundenen Bildung großer Zentren um das Metall aufgefaßt werden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Becker, danke ich auch an dieser Stelle herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine wertvollen Ratschläge und ständige fördernde Hilfe. Ebenso danke ich Herrn Dr. E. Streck für seine freundliche Hilfe bei der Herstellung der Präparate.

[1]) Die für diese Berechnung erforderlichen Dichteangaben verdanke ich cand. phys. A. Ott, Heidelberg, Philipp-Lenard-Institut.

Heidelberg, Philipp-Lenard-Institut.

Bemerkungen zu den Veröffentlichungen von Herrn KARL FREDENHAGEN „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen usw.“, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 51 und von Herrn KARL FREDENHAGEN und Fräulein TRAMITZ „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen III“, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 313.

Von

Max Bodenstein, K. F. Bonhoeffer und G. Joos.

Auf Wunsch von Herrn FREDENHAGEN veröffentlichen wir hiermit Bedenken, die uns zu den Fußnoten an seinen im Titel genannten Arbeiten (abgekürzt zitiert I und III) veranlaßt haben. Ein großer Teil dieser Bedenken ist bereits bei Gelegenheit älterer Arbeiten Herrn FREDENHAGENS von anderer Seite geäußert, aber unseres Erachtens von ihm nicht berücksichtigt worden.

a) Die Kritik FREDENHAGENS an dem PLANCKschen Ansatz für Volumen und Energie von verdünnten Lösungen beruht auf einem Mißverständnis. Der PLANCKsche Ansatz, welcher eine lineare Abhängigkeit des Volumens und der Energie der Lösung von der Konzentration des gelösten Stoffes annimmt, bedeutet physikalisch keineswegs, daß das Volumen und die Energie der Lösungsmittelmoleküle durch den Lösungsprozeß unverändert bliebe, wie FREDENHAGEN meint (I. S. 52 oben, S. 57 oben und unten, S. 75 unten, S. 90 unten; III. S. 330). Vielmehr bedeutet er, wie auch PLANCK selbst ausdrücklich erläutert hat, „daß die Eigenschaften einer verdünnten Lösung außer von den Wirkungen der Moleküle des Lösungsmittels aufeinander notwendig nur von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und den Molekülen der gelösten Stoffe aufeinander, nicht aber von den Wirkungen der gelösten Stoffe aufeinander abhängen; denn diese sind klein von höherer Ordnung.“

Die Behauptung FREDENHAGENS, der PLANCKsche Ansatz sei „physikalisch unzulässig“, auf welche sich ein wesentlicher Teil der FREDENHAGENschen Arbeit stützt, ist demnach unrichtig. Vielmehr entspricht der Ansatz genau dem tatsächlichen Verhalten in der Natur.

b) Die von FREDENHAGEN als „unhaltbar“ bezeichneten Sätze (I. S. 55), für die er einen angeblich „grundlegenden Irrtum“ von VAN 'T HOFF verantwortlich macht, sind bei präziser Formulierung völlig einwandfrei.

1. Es ist keineswegs unhaltbar, daß „der gelöste Stoff in dem von der Lösung erfüllten Volumen tatsächlich einen dem Gasdruck gleichen Druck ausübt“, wenn man unter dem Druck des gelösten Stoffes seinen sogenannten thermischen Druck innerhalb der Flüssigkeit versteht, d. h. den durch die Flächeneinheit pro Zeiteinheit transportierten Impuls[1]). Dieser Druck ist gleichzeitig auch der Druck, den die gelösten Moleküle auf eine ideale semipermeable Wand ausüben, d. h. auf eine nicht zu realisierende Wand, die für das Lösungsmittel ohne Widerstand durchlässig ist. Für eine reale semipermeable Wand, die gegen das Durchtreten des

[1]) Innerhalb eines flüssigen Gemisches hat es ohne weitere Angabe keinen Sinn, von dem Druck einer einzelnen Komponente zu sprechen.

Lösungsmittels einen Widerstand ausübt, ist allerdings eine einschränkende Bemerkung am Platz. Liegt hier kein osmotisches Gleichgewicht vor, dann wirken die gelösten Moleküle nicht nur durch ihren thermischen Druck, sondern es kommt außerdem der entgegengesetzt wirkende Kohäsionsdruck auch für sie zur Geltung, der auf der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem beruht. Im osmotischen Gleichgewicht ist aber auch dann definitionsgemäß der osmotische Druck der Überdruck, den die Lösung gegenüber dem Lösungsmittel besitzt.

2. Es ist keinesfalls unhaltbar, daß die „bloße Gegenwart eines Stoffes in einem Lösungsmittel genügt, um eine dem RAOULTschen Gesetz entsprechende Dampfdruckerniedrigung zu bewirken". Die Behauptung, daß „bei einem derartigen Lösungsvorgang" (z. B. angenähert Helium in Wasser) „der Dampfdruck des Lösungsmittels unverändert bleibt" (I. S. 76), steht im Widerspruch zur Thermodynamik. Man kann sich die Dampfdruckerniedrigung in diesem Fall, wo keine Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem existieren sollen und die gelösten Moleküle daher nur in den sonst freien Raum zwischen die Lösungsmittelmoleküle eindringen, anschaulich klar machen, wenn man bedenkt, daß hier im Gasraum ein beträchtlicher Partialdruck des gelösten Stoffes vorhanden sein muß. Da der Dampfdruck einer Flüssigkeit vom Außendruck abhängt, der Außendruck aber zum Teil durch den gelösten Stoff im Gaszustand bewirkt wird, der wegen seines ungehinderten Durchtritts durch die Phasengrenze nicht mit vollem Betrage auf die Lösung drückt, so wird das Lösungsmittel durch die Auflösung unter einen niederen Druck gesetzt und ihr Dampfdruck daher ebenfalls erniedrigt (HERZFELD).

3. Es ist keineswegs unhaltbar, sondern eine experimentell und theoretisch gut begründete Tatsache, daß „die Dampfdruckerniedrigung nur eine Funktion der Zahl der gelösten Teilchen, aber unabhängig vom Solvatationszustand ist", wenn man sich auf genügend verdünnte Lösungen beschränkt.

c) Was das Verfahren von FREDENHAGEN betrifft, durch welches er zu den unter b) genannten Schlüssen kommt, so zeigt es im wesentlichen zwei Mängel. Erstens wird zum mindesten aus der Darstellung oft nicht klar, ob er seine Betrachtungen über die Druckverhältnisse bei Lösungen anstellt, wenn sich Lösung und Lösungsmittel im osmotischen Gleichgewicht befinden, oder wenn Lösungsmittel und Lösung unter gleichem äußeren Druck stehen und Lösungsmittel einströmt. Zweitens gründen sich seine Schlüsse auf einfache Betrachtungen über das Verhalten von Partialdrucken bei Mischungen idealer Gase, die er dann zu Dampfdrucken in Analogie setzt, ohne eine exakte thermodynamische Begründung zu geben.

d) Wenn FREDENHAGEN seine „Unterdrucktheorie" des osmotischen Druckes der „Überdrucktheorie" von VAN 'T HOFF entgegenstellt, so scheinen das im wesentlichen zwei Worte für denselben Sachverhalt zu sein, je nachdem ob man den Überdruck der Lösung über das Lösungsmittel im osmotischen Gleichgewicht oder in weniger präziser Ausdrucksweise den „Unterdruck" des Lösungsmittels in der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel im Zustand des Ungleichgewichtes etwa bei gleichem äußeren Druck meint. Von HERZFELD ist die physikalische Bedeutung dieses „Unterdruckes" geklärt worden. Manchmal scheint es allerdings, als ob sich überhaupt FREDENHAGENS Kritik nur gegen eine gewisse verworrene Vorstellung richtet, die schwer zu formulieren ist und die etwa annimmt, daß eine unter Atmosphärendruck stehende Lösung infolge des osmotischen

Druckes in irgendeiner Beziehung nach außen einen Druck ausübe, der größer als eine Atmosphäre sei. Für eine solche Unklarheit kann aber kaum VAN 'T HOFF verantwortlich gemacht werden.

Eine andere im Prinzip gleichwertige Möglichkeit, das Einströmen des Lösungsmittels zu erklären, ist durch eine Arbeit von DEBYE gegeben, die die ortsfeste semipermeable Wand als selektiv wirkende Abstoßungskraft gegen die gelösten Moleküle einführt. Diese einseitig gerichtete Kraft muß eine einseitig gerichtete Flüssigkeitsströmung hervorrufen. Diese Arbeit gibt auch implicite den Hinweis, wie die EUCKENsche Deutung (Lösungsmitteltransport durch Rückstoßmoleküle) zu modifizieren ist, um dem PLANCKschen Einwand zu begegnen.

Gegenüber den Arbeiten von H. A. LORENTZ, G. JÄGER, DEBYE, HERZFELD scheinen uns die Arbeiten von FREDENHAGEN über den osmotischen Druck keine Vertiefung unserer Erkenntnisse zu bringen.

e) Der von FREDENHAGEN unternommene Versuch, Abweichungen vom linearen Verlauf der Partialdampfdruckkurven (vom „RAOULTschen Gesetz") binärer Gemische quantitativ auf stöchiometrische dampfdrucklose Verbindungen zurückzuführen, ist, wie er selbst erwähnt, nicht neu, sondern geht auf DOLEZALEK zurück. Daß der DOLEZALEKschen Theorie Anerkennung versagt geblieben ist, führt FREDENHAGEN darauf zurück, daß DOLEZALEK sich nicht mit der Überdruck-theorie VAN 'T HOFFS und den PLANCKschen Ansätzen auseinandergesetzt habe. Wir möchten die Ursache für die allgemeine Zurückhaltung darin sehen, daß man weiß, daß solche Abweichungen auch anders entstehen können, und daß die entsprechenden Verbindungen nicht auf andere Weise nachgewiesen bzw. aus chemischen Gründen oft recht unwahrscheinlich sind. Es wird übrigens aus der Darstellung nicht klar, ob FREDENHAGEN sich bewußt ist, daß er durch Übernahme der DOLEZALEKschen Vorstellungen seine eigene ursprünglich mit Nachdruck verfochtene Auffassung fallen gelassen hat. Nach dieser sollte ja die Dampfdruckerniedrigung selbst — und nicht erst die Abweichung vom RAOULTschen Gesetz — auf der Bildung stöchiometrischer Verbindungen beruhen.

Wir glauben hiermit unsern Standpunkt hinreichend klargestellt zu haben und werden uns nicht weiter in dieser Frage äußern. Dagegen stellen wir Herrn FREDENHAGEN im folgenden noch einmal unsere Zeitschrift zur Verfügung, um zu unseren Ausführungen kurz Stellung zu nehmen. Wir werden in Zukunft keine weitere Arbeit in die Zeitschrift aufnehmen, die auf den Grundlagen der genannten Arbeiten aufbaut, solange wir diese Grundlagen für falsch halten, und ebensowenig neue Angriffe gegen diese Arbeiten, wobei allerdings eine bereits laufende Diskussion zwischen den Herren FRAHM und FREDENHAGEN auszunehmen ist.

Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. IV.

Begründung und Bedeutung der VAN 'T HOFFschen Überdrucktheorie des osmotischen Druckes und Erwiderung auf die vorstehenden Einwände der Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS.

Von

Karl Fredenhagen und **Ellen Tramitz.**

(Eingegangen am 16. 7. 40.)

Die VAN 'T HOFFsche Überdrucktheorie des osmotischen Druckes ist seit ihrer Aufstellung lebhaft umstritten.

Wenn man mit der Absicht, Klarheit zu schaffen, in die Debatte über eine umstrittene Theorie eintritt, ist es zunächst nötig, ein festes Fundament zu schaffen und die Begründung und Bedeutung dieser Theorie darzulegen.

Die Überdrucktheorie nimmt an, daß der gelöste Stoff in einer Lösung einen zusätzlichen thermischen Druck ausübt, und daß dieser Überdruck etwa auf dem Wege einer negativen Pressung das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung bewirkt (VAN 'T HOFF, OSTWALD, HERZFELD). Die Unterdrucktheorie geht davon aus, daß bei der Vermischung die Volumkonzentration der Lösungsmittelmoleküle und somit ihr thermischer Teildruck verringert wird, und daß die Lösungsmittelmoleküle aus dem reinen Lösungsmittel in die Lösung wandern, weil sie in dieser einen Unterdruck besitzen.

Auf Grund der so gewonnenen Unterlagen werden die Einwände der Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS besprochen.

M. PLANCK hat unabhängig von jeder molekularen Vorstellung auf formal mathematischem Wege nachgewiesen, daß die beobachtete Annäherung an das RAOULTsche Gesetz nur in dem Mischungsbereich und mit der Annäherung möglich ist, in dem sich Energie und Volumen der Lösung als lineare Funktionen der Molzahlen darstellen lassen. Diese Bedingungsgleichungen besagen keineswegs, daß Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in dem betreffenden Mischungsbereich keinen Einfluß auf die Dampfdruckerniedrigungen haben, sondern vielmehr, daß die beobachtete Annäherung trotz derartiger Wechselwirkungen zustande kommen kann, sofern diese ebenfalls zu einer linearen Abhängigkeit führen. Ich habe gezeigt, daß dies beim Eintritt monomolekularer Reaktionen der Fall ist. Meine Ansätze stehen nicht im Gegensatz zu den PLANCKschen, sondern interpretieren dieselben durch einen bestimmten physikalisch-chemischen Vorgang.

Ich danke den Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS, daß sie, meinem Wunsche folgend, ihre Einwände gegen den von mir unternommenen neuen Aufbau einer Theorie der Lösungen zur öffentlichen Diskussion gestellt haben.

Ich bin in zwei Punkten von den bisher geltenden Grundlagen abgewichen: Ich habe der VAN 'T HOFFschen Überdrucktheorie des osmotischen Druckes die Unterdrucktheorie gegenübergestellt und habe den von PLANCK für verdünnte Lösungen nur mit Vorbehalt gegebenen, rein formalen Ansatz erweitert durch einen Ansatz, der den bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgängen gerecht wird. Ich möchte, der historischen Entwicklung folgend, mit der Überdrucktheorie beginnen.

Die Begründung und Bedeutung der VAN 'T HOFFschen Überdrucktheorie des osmotischen Druckes.

Gegen diese Theorie des osmotischen Druckes haben zahlreiche Forscher Einwände erhoben. Zum Verständnis der jetzt schon mehr als 50 Jahre dauernden Auseinandersetzungen ist es nötig, sich die wichtigsten dieser Einwände kurz zu vergegenwärtigen. H. v. HELMHOLTZ legt in seinen „Vorlesungen über die Theorie der Wärme"[1]) dar, daß man aus den Dampfdruckerniedrigungen auf eine Anziehung zu schließen habe, welche die Lösung auf das Lösungsmittel ausübe, er spricht von einer Kraft, mit der die Lösung das Lösungsmittel anziehe und sagt dann:

„Von dem osmotischen Druck aber nehmen manche Chemiker an, daß er nicht nur eine Fiktion sei, welche die Arbeitswerte richtig berechnen läßt, sondern daß er als tatsächliches Expansionsbestreben das Salz in dem Wasser zu verteilen sucht. Die Annahme eines solchen Expansionsdruckes stimmt aber nicht recht überein mit der Grunderfahrung, daß die Anwesenheit des Salzes in der Flüssigkeit eine Kraft hervorruft, die das Wasser von der Verdampfung zurückhält."

H. JAHN[2]): „Die hydrostatische Druckdifferenz zwischen einer verdünnten Lösung und dem reinen Lösungsmittel an einer halbdurchlässigen Wand, die wir mit VAN 'T HOFF den osmotischen Druck nennen ... — das alles kommt ja nur dadurch zustande — daß infolge der Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten die freie Energie des ersteren in der Lösung eine andere ist als in dem reinen Lösungsmittel. Mein Anschauungsvermögen wenigstens erlahmt gegenüber diesen Gasdrucken und osmotischen Drucken, die da arbeiten und die nie ein Sterblicher gemessen hat, auch wahrscheinlich nie messen wird. Das alles ist genau so abstrakt oder nicht abstrakt, als es die Begriffe der Energie und der Entropie sind, mit denen die Thermodynamik operiert."

J. J. VAN LAAR[3]): „Die Übertragung des bei zwei Lösungen eine Rolle spielenden osmotischen Druckes auf eine isolierte Lösung ist nichts anderes, als was man eine mathematische Fiktion nennt. Bei einer derartigen Lösung ist der so-

[1]) H. v. HELMHOLTZ, Vorlesungen über die Theorie der Wärme (1903) S. 321f. [2]) H. JAHN, Z. physik. Chem. **41** (1902) 260f. [3]) J. J. VAN LAAR, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential (1906) 4/5.

genannte osmotische Druck ganz fiktiv. Aber man kann damit arbeiten, mit diesem fiktiven osmotischen Druck, abstrahiert an einem konkreten Fall (dem von zwei Lösungen nebeneinander), ebenso wie man arbeiten kann mit den anderen energetischen Funktionen, wie elektrischen und thermodynamischen Potentialen."

W. NERNST[1]) führt aus, daß man den von den gelösten Teilchen in einer Lösung ausgeübten Druck auf keine Weise messen könne, da alle osmotischen Methoden nur die — allein von der Dampfdruckerniedrigung abhängige — Arbeit ergeben, deren es zur Entfernung des reinen Lösungsmittels aus der Lösung bedarf.

LEWIS und RANDALL schreiben in ihrem Lehrbuch „Thermodynamik"[2]):

„In der Frühzeit der Theorie der Lösungen machte VAN 'T HOFF in bedeutungsvoller Weise und mit außerordentlich großem Erfolg von dem Begriff des osmotischen Druckes Gebrauch. Sieht man jedoch von seinem historischen Wert ab, so stellt der osmotische Druck keine Erscheinung von primärer Bedeutung vor."

H. HILDEBRAND[3]) führt in seiner Monographie „Solubility of Non-Electrolytes" aus, daß man die Theorie der verdünnten Lösungen auch unabhängig von der Kenntnis des osmotischen Druckes entwickeln könne und fährt dann fort:

„Moreover the concept of osmotic pressure as an effect primarily of the solute, with the solvent simply furnished space, has obscured the effects of intermolecular forces and the interchangeability of solute and solvent and retarded progress."

M. PLANCK[4]) rechnet den osmotischen Druck, den VAN 'T HOFF seinerzeit eingeführt hat, um die Gesetze der Lösungen anschaulich formulieren zu können, unter die Gedankenbrücken und anschaulichen Hilfsbegriffe und schließt, daß man

„in der heutigen Fassung dieser Gesetze des osmotischen Druckes so wenig bedarf, wie für die Bewegungsgesetze der NEWTONschen Kraft."

Auf der anderen Seite aber hat man die VAN 'T HOFFsche Überdrucktheorie zu stützen gesucht, so neuerdings durch Arbeiten von A. EUCKEN[5]) und K. F. HERZFELD[6]). Wir haben es also mit einer Theorie zu tun, über deren Bedeutung und Berechtigung man auch heute noch nicht zu einer klaren und allgemein anerkannten Ansicht gelangt ist. In derartigen Fällen ist es zweckmäßig, den Gedanken-

[1]) W. NERNST, Theoretische Chemie (1921) S. 263. [2]) LEWIS und RANDALL, Thermodynamik (1927) 181/182. [3]) H. HILDEBRAND, Solubility of Non-Electrolytes (1936) 21. [4]) M. PLANCK, Wege zur physikalischen Erkenntnis (1933) 155/56. [5]) A. EUCKEN, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 309. [6]) K. F. HERZFELD, Physik. Z. **38** (1937) 58.

gängen des Forschers nachzugehen, welcher die betreffende Theorie entwickelt und begründet hat.

Als osmotischer Druck wird der manometrisch meßbare Druckunterschied oder der Überdruck bezeichnet, welcher entsteht, wenn man eine Lösung durch eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Wand von dem reinen Lösungsmittel trennt. VAN 'T HOFF hat diesen Überdruck, der zunächst nichts weiter darstellt als eine experimentell meßbare Größe, in Zusammenhang mit dem Gasdruck gebracht, den der gelöste Stoff im Gaszustand in einem dem Volumen der Lösung gleichen Raum ausüben würde[1]). Er entwickelt die Ansicht, daß

„der Mechanismus, welcher die Spannkraft der Gase und den osmotischen Druck bei Lösungen veranlaßt, im wesentlichen gleich sei, da es sich im ersteren Fall um Stöße der Gasmoleküle auf die Gefäßwand, im letzteren Fall um diejenigen der Moleküle vom gelösten Körper auf die halbdurchlässige Wand handele."

Der Gleichgewichtszustand, zu dem das Hinzuströmen des Lösungsmittels in die PFEFFERsche Zelle führt, ist dadurch bedingt, daß alsdann der manometrische Druckunterschied oder ein ihm „gleicher Kolbendruck dem Gegendruck, das ist also bei Lösungen dem von den gelösten Teilchen ausgeübten osmotischen Druck gleichkommt". VAN 'T HOFF führt hiermit den manometrisch meßbaren Druckunterschied auf den Gasdruck zurück, den der gelöste Stoff in der Lösung ausübt und stellt sich vor, daß im osmotischen Gleichgewicht der kompensierende manometrisch meßbare äußere Druck gleich dem von den gelösten Teilchen ausgeübten Gegendruck sei. L. MEYER erhebt Bedenken gegen diese Auffassung und entgegnet in einer Arbeit[2]): „Über das Wesen des osmotischen Druckes":

„So erfreulich der rasche und vielversprechende Aufschwung der Theorie der Lösungen ist, so macht uns gerade die Schnelligkeit seiner Entstehung doppelte Vorsicht zur Pflicht, damit nicht gleich in den Grundpfeiler des neuen Gebäudes lose Bausteine eingeführt werden. Diese Erwägung veranlaßt mich, hier einige kritische Bemerkungen über einen Gegenstand zu machen, der meines Erachtens in die Theorie unrichtig eingeflochten wurde, über den osmotischen Druck. Als ‚osmotischer Druck' wird bekanntlich der Überdruck bezeichnet, welcher in einer Lösung entsteht, wenn diese durch eine halbdurchlässige, d. h. für das Lösungsmittel wohl, nicht aber für den gelösten Stoff durchgängige Wand von dem reinen Lösungsmittel geschieden wird, also z. B. in wässeriger Zuckerlösung, wenn diese

[1]) J. H. VAN 'T HOFF, Z. physik. Chem. 1 (1887) 481. [2]) L. MEYER, Z. physik. Chem. 5 (1890) 33.

durch eine Ferrocyankupfermembran von reinem Wasser getrennt ist. Diesen Überdruck stellt Herr VAN 'T HOFF in völlige Analogie mit dem Druck der Gase, indem er annimmt, wie nach der kinetischen Theorie der Druck der Gase entsteht durch die Stöße der Moleküle auf die einschließenden Wände, so werde der osmotische Druck erzeugt durch die Stöße der Molekeln des gelösten Körpers auf die halbdurchlässige Membran, ‚da ja die des beiderseitig anwesenden Lösungsmittels, als hindurchgehend, nicht in Betracht kommen'. Diese Auffassung scheint mir dem wirklichen Sachverhalt nicht zu entsprechen. Der osmotische Druck ist nicht ein Druck des gelösten Körpers, sondern des Lösungsmittels, nicht ein Druck des Zuckers, sondern des Wassers, oder allgemein gesagt, ein Druck desjenigen Stoffes, den die Wand durchläßt und nicht desjenigen, für den sie undurchlässig ist."

L. MEYER betont im weiteren, daß er nicht bezweifle, daß der osmotische Druck z. B. für Zuckerlösungen ebenso groß gefunden wird, wie der Druck eines Gases sich berechnet, das im gleichen Raum ebensoviel Molekeln enthält wie die Zuckerlösung Zuckerteilchen, aber er fügt im Sperrdruck hinzu, daß die Gleichheit zweier Druckgrößen durchaus nicht die Gleichheit ihres Ursprungs beweise.

Auf diese Einwände erwidert VAN 'T HOFF[1]):

„Praktisch war der osmotische Druck eines Körpers derselbe wie sein Gasdruck. Die Vermutung, beide seien auf Molekularstoß desselben Körpers in verschiedenen Zuständen zurückzuführen, lag also handgreiflich nahe, zumal wenn man berücksichtigt, daß in beiden Fällen der Druck wesentlich ähnlichen Ursprungs ist: er verhindert den Körper, als Gas oder Lösung sich in der Umgebung, worin er befindlich ist, auszubreiten, das eine Mal im leeren Raum, das andere Mal im Lösungsmittel. Hiermit ist jedoch, und dem stimme ich vollkommen bei, diese Vermutung keineswegs bewiesen."

VAN 'T HOFF versucht dann einen Beweis für seine Auffassung zu geben, indem er bei Gasen eine Erscheinung herbeizuführen sucht, welche dem osmotischen Druck vergleichbar ist. Er denkt sich eine mit Stickstoff vom Druck p gefüllte Zelle, deren Wand für Wasserstoff durchlässig ist und fährt fort:

„Bringen wir diese Zelle, auf deren Wand der Stickstoff also einen Druck p ausübt, in eine Wasserstoffatmosphäre, so tritt Wasserstoff ein, bis der Druck innerhalb und außerhalb der Zelle gleich ist. Es kommt jetzt also der Druck p zur Geltung, und diesen Überdruck, wiewohl durch Eindringen von Wasserstoff veranlaßt, kann man doch mit vollem Recht dem Stickstoff zuschreiben, da der schließlich beiderseits bestehende Wasserstoffdruck derselbe ist. Auch würde es keineswegs eine unrichtige Vorstellung der beschriebenen Sachlage sein, zu behaupten,

[1]) J. H. VAN 'T HOFF, Z. physik. Chem. **5** (1890) 174.

daß der Wasserstoff als hindurchgehend keinen Überdruck auf die Zellwand ausübt und daher der osmotische Druck ganz vom Stickstoff herrührt, welcher nicht hindurchgehen kann."

In seinen späteren Arbeiten hat VAN 'T HOFF keine weitere Begründung seiner Auffassung über das Zustandekommen des osmotischen Druckes gegeben, sondern äußert sich in einer späteren Erwiderung an L. MEYER:

„Wiederum haben wir die im Grunde zwecklose Frage, was übt den osmotischen Druck aus? Wirklich, wie schon betont, ich kümmere mich nur um dessen Größe: da er sich dem Gasdruck gleich gezeigt hat, ist man geneigt, an einen ähnlichen Mechanismus wie bei Gasen zu denken. Wen dies auf falsche Wege führt, der lasse den Gedanken an den Mechanismus einfach fort." [1])

In seinen „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie" [2]) sagt er:

„daß jede Vorstellung, die man sich über den Mechanismus des Entstehens des osmotischen Druckes oder der Wirkung der semipermeablen Wand macht, ohne jeden Einfluß auf die weitere Entwicklung ist. Die Frage also, ob der Druck vom Lösungsmittel oder vom gelösten Körper herrührt, kann außer Spiel bleiben, ebenso diejenige, ob derselbe auf Stoß oder Anziehung begründet ist."

Die vorstehenden Ausführungen sind also die einzige Begründung, die VAN 'T HOFF seiner Auffassung über das Zustandekommen des osmotischen Druckes gegeben hat. Wenn wir dem von ihm eingeschlagenen Gedankengang folgen wollen, müssen wir uns daran erinnern, daß VAN 'T HOFF schon vorher die thermodynamische Verknüpfung der Dampfdruckerniedrigungen und der osmotischen Druckunterschiede nachgewiesen hatte, und daß es bekannt war, daß ein äußerer Druck den Dampfdruck des Lösungsmittels erhöht, während ein in umgekehrter Richtung wirkender Druck den Dampfdruck erniedrigt [3]). W. OSTWALD spricht in diesem Sinne von einer Dampfdruckerhöhung durch Pressung und von einer Dampfdruckerniedrigung durch negative Pressung [4]).

Stellen wir uns vor, daß der gelöste Stoff in einer Lösung einen von innen nach außen gerichteten Druck ausübt, so würde hierdurch die Dampfdruckerniedrigung und zugleich das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung erklärt werden. Es würde auch ver-

---

[1]) J. H. VAN 'T HOFF, Z. physik. Chem. **9** (1898) 485. [2]) J. H. VAN 'T HOFF, Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie II (1899) 24. [3]) POYNTING, Philos. Mag. (5) **12** (1881) 32. [4]) W. OSTWALD, Lehrbuch der Allgem. Chemie II, S. 363. Leipzig 1896—1902.

ständlich, daß man sowohl die Dampfdruckerniedrigung wie das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung kompensieren kann, wenn die Lösung unter einen Druck gesetzt wird, der dem Druck gleich ist, den der gelöste Stoff in der Lösung als negative Pressung ausübt. Diese einfache und anschauliche Erklärung setzt also voraus, daß der gelöste Stoff in der Lösung auf die Oberfläche des Lösungsmittels einen derartigen nach außen gerichteten zusätzlichen Druck ausübt, d. h. einen Überdruck. Das Wort Überdruck bedeutet hierbei, daß der insgesamt auf die Oberfläche wirkende Druck um den von den gelösten Teilchen herrührenden Anteil größer ist als der Druck, den die Teilchen des Lösungsmittels selbst auf die Oberfläche ausüben. Die Annahme eines derartigen Überdruckes entspricht hierbei der Auffassung, welche in der zeitgenössischen Literatur ganz allgemein vertreten wurde.

Als Beleg führe ich einige Ausführungen von Wilh. Ostwald[1]) an, in denen dieser nach der Wirkung dieses Überdruckes sucht. Er weist auf die außerordentliche Größe des Druckes hin, welchen ein gelöster Stoff in einer Lösung ausübt, und beantwortet die Frage, warum sich dieser Druck nicht nach außen hin bemerkbar macht, in folgender Weise:

„Nach außen aber kann der Druck sich nicht geltend machen, denn ihm steht an der Oberfläche der normale Binnendruck entgegen, welcher in jeder Flüssigkeit herrscht und welcher sich nach Tausenden von Atmosphären beziffert. Der osmotische Druck kann somit nur dahin wirken, daß durch Verminderung dieses Binnendruckes das Volumen der Flüssigkeit sich ein wenig vergrößert, nach außen gelangt er niemals zur Geltung, weil er immer bei weitem von dem Binnendruck übertroffen wird."

Die Begründung und Bedeutung der Unterdrucktheorie.

Man kann aber noch eine andere Erklärung der osmotischen Erscheinungen geben, wenn man nämlich ebenso wie van 't Hoff davon ausgeht, daß der gelöste Stoff in der Lösung einen seinem Gasdruck entsprechenden Druck ausübt, zugleich aber berücksichtigt, daß das Hinzufügen des zweiten Stoffes mit einer Volumvergrößerung verbunden ist, durch welche der von den Lösungsmittelmolekülen herrührende Teildruck entsprechend erniedrigt wird, während der von den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zusammen ausgeübte Gesamtdruck unverändert bleibt. Das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung ist nach dieser

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie I (1903) 673.

Auffassung eine Folge der durch den Vermischungsvorgang verringerten Volumkonzentration oder des verminderten Teildruckes der Lösungsmittelmoleküle in der Lösung. Aus diesen Gründen habe ich diese Auffassung die Unterdrucktheorie genannt im Gegensatz zu der Überdrucktheorie, welche den von den Lösungsmittelmolekülen ausgeübten Druck als unveränderlich annimmt und dem gelösten Stoff einen zusätzlichen Druck zuschreibt.

Die Entscheidung zwischen beiden Theorien.

Auch diese Auffassung vermag allen Erscheinungen gerecht zu werden, und die Entscheidung zwischen beiden Theorien ist gegeben, wenn man nachweisen kann, ob in der Lösung ein erhöhter Gesamtdruck herrscht oder ob der Teildruck der Lösungsmittelmoleküle in der Lösung geringer ist als in dem reinen Lösungsmittel. Nach der Überdrucktheorie, die in neuester Zeit wiederum von Herzfeld vertreten wird, kommt der osmotische Druck durch einen von den gelösten Molekülen ausgeübten zusätzlichen Druck zustande, nach der Unterdrucktheorie durch die Verminderung der Volumkonzentration des Lösungsmittels in der Lösung.

Die van 't Hoffsche Auffassung vom Zustandekommen des osmotischen Druckes wäre bewiesen, wenn sich nachweisen ließe, daß in einer Lösung ein derartiger Überdruck vorhanden ist. Diesen Nachweis wollte van 't Hoff offenbar erbringen, indem er bei Gasen ein Analogon zum osmotischen Druck schaffen wollte. Wir haben also zu prüfen, ob ihm dieser Versuch gelungen ist, und ob der vom Stickstoff in dem besprochenen Gasgemisch ausgeübte Überdruck tatsächlich einem osmotischen Druck entspricht. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Wenn man von einem Zustand ausgeht, in dem sich innerhalb und außerhalb der Zelle, deren Volumen unter den von van 't Hoff gewählten Versuchsbedingungen unabhängig von dem Druck ist, Wasserstoff vom gleichen Partialdruck, also beiderseits das reine Lösungsmittel befindet, und dann mit Hilfe einer nur für den Stickstoff durchlässigen Wand diesen in die Zelle hineinbringt, so sieht man leicht, daß in der Zelle zwar ein durch den Stickstoff verursachter Überdruck entsteht, daß aber das Gleichgewicht des Wasserstoffes innerhalb und außerhalb der Zelle hierdurch nicht gestört wird. Dieses Gleichgewicht ist unter den van 't Hoff gewählten Versuchsbedingungen völlig unabhängig davon, ob in der Zelle außer dem Wasserstoff noch Stickstoff vorhanden ist oder nicht.

Bei den flüssigen Lösungen aber, zu deren Verhalten VAN 'T HOFF ein Analogon schaffen wollte, liegen die Verhältnisse völlig anders. Wenn man zu Anfang in zwei durch eine halbdurchlässige Wand getrennten Räumen I und II das reine Lösungsmittel hat und löst dann in dem der Zelle entsprechenden Raum I einen Stoff auf, so wird das Gleichgewicht gestört, und das reine Lösungsmittel beginnt aus dem Raum II in den Raum I hineinzuwandern, und zwar mit einem um so größeren Druck, je größer die Konzentration des gelösten Stoffes in dem Raum I ist.

Wir haben uns nun zu fragen, woran es liegt, daß der von VAN 'T HOFF vorgenommene Vermischungsvorgang nicht zu dem gewünschten Analogon zum osmotischen Druck führt, oder ob es unmöglich ist, ein solches Analogon bei Gasen zu schaffen. Wir sehen zunächst, daß der Vermischungsvorgang, durch den VAN 'T HOFF seine Gaslösung herstellt, nicht den Bedingungen entspricht, unter denen man in normaler Weise flüssige Lösungen herstellt. Die Vermischung zweier Stoffe geschieht normalerweise bei konstantem äußeren Druck. Unter der Voraussetzung, daß es sich um die Vermischung indifferenter Stoffe handelt, wird das Volumen der Lösung gleich der Summe der Volumina der beiden Komponenten. Bei dem von VAN 'T HOFF durchgeführten Vermischungsvorgang dagegen wird das Volumen der Zelle, in der die Lösung entsteht, konstant gehalten, so daß der Gesamtdruck steigt. Der von VAN 'T HOFF durchgeführte Vermischungsvorgang verläuft ohne Arbeitsleistung und ohne Veränderung der Partialdrucke der miteinander vermischten Gase[1]).

Nehmen wir dagegen die Vermischung bei konstantem äußeren Druck vor, so wird das Gesamtvolumen vergrößert und zugleich die freie Energie und die Partialdrucke der Gase verringert. Die Folge hiervon ist das Hineinströmen des die Rolle des Lösungsmittels spielenden Gases (Lösungsgas) in die Zelle, entsprechend dem Verhalten flüssiger Lösungen.

Ein solches Analogon ist bei Gasen noch auf einem anderen Wege zu erreichen, nämlich wenn die Gase miteinander reagieren. In diesem Falle wird die Volumkonzentration des Lösungsgases dadurch verringert, daß ein Teil seiner Moleküle mit dem gelösten Stoff reagiert. Die verringerte Volumkonzentration bewirkt auch in diesem Falle das Hineinströmen des Lösungsgases in die Zelle. Wir

[1]) Siehe hierzu: M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik (1930) S. 214f. und K. FREDENHAGEN und E. TRAMITZ, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 318, 319.

können also bei Gasen immer dann ein Analogon zum Verhalten flüssiger Lösungen schaffen, wenn bei der Vermischung eine Partialdruckabnahme der miteinander vermischten Gase eintritt. Das Hineinströmen des als Lösungsmittel dienenden Gases ist hiernach eine direkte Folge der Partialdruckabnahme, wobei der Druck, mit dem dies Hineinströmen geschieht, gleich dieser Partialdruckabnahme ist[1]).

Es ist nun die Frage, ob in flüssigen Lösungen die gleichen Verhältnisse vorliegen oder ob in diesen nicht doch, wie VAN 'T HOFF und OSTWALD annehmen, ein „Überdruck" entsteht.

Da der Begriff eines Gasdruckes in Lösungen auf Schwierigkeiten stößt, wollen wir in Übereinstimmung mit den Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS bei Teilchen in Flüssigkeitsphasen von einem „thermischen Druck" sprechen[2]), der definiert ist als der durch die Flächeneinheit pro Zeiteinheit transportierte Impuls. Ebenso wie wir bei Gasen einen Gesamtdruck und die Teildrucke der Komponenten unterscheiden, können wir bei flüssigen Phasen den von der Gesamtzahl aller Moleküle ausgeübten Druck als thermischen Gesamtdruck und die von den einzelnen Molekülarten ausgeübten Drucke als thermische Teildrucke bezeichnen. Es wäre also zu untersuchen, ob der von der Gesamtzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Moleküle auf die Oberfläche ausgeübte thermische Druck vergrößert wird, wenn wir in einem Lösungsmittel einen Stoff zur Auflösung bringen.

Dies ist nicht der Fall. Wenn man zwei indifferente Flüssigkeiten miteinander vermischt, so vergrößert sich das Gesamtvolumen, während die Zahl der Teilchen in der Volumeinheit und der von ihnen ausgeübte Gesamtdruck unverändert bleibt. Das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung aber findet seine Erklärung dadurch, daß die Volumkonzentrationen der beiden Komponenten und damit ihre thermischen Teildrucke in dem Gemisch kleiner sind als in den reinen Komponenten[3]). Eine gleiche Verringerung der Volumkonzentrationen und der thermischen Teildrucke tritt ein, wenn die beiden Stoffe miteinander reagieren. Die Vorbedingung für das Entstehen einer Dampfdruckerniedrigung oder eines osmotischen Druckunterschiedes zwischen Lösungsmittel und Lösung ist in allen Fällen, daß

[1]) Siehe hierzu den gesperrt gedruckten Satz auf S. 298 oben dieser Arbeit.
[2]) Siehe K. FREDENHAGEN, Z. Physik **87** (1933) 67 und Physik. Z. **36** (1935) 195.
[3]) Bezüglich der näheren Beweisführung siehe z. B. JÄGER, Handbuch der Physik IX. Theorie der Wärme. Berlin 1926, S. 463.

durch den Vermischungsvorgang die Volumkonzentration und damit der thermische Teildruck des Lösungsmittels verringert wird. In thermodynamischer Formulierung besagt die Unterdrucktheorie, daß Dampfdruckerniedrigungen immer nur dann eintreten, wenn die Vermischung von Vorgängen begleitet ist, welche eine Abnahme der freien Energien der Komponenten bewirken, daß aber auch andererseits alle Vorgänge, welche die freie Energie der Komponenten beeinflussen, Dampfdruckerniedrigungen zur Folge haben müssen. Also außer der gegenseitigen Verdünnung auch alle zwischen beiden Komponenten eintretenden Wechselwirkungen.

Wenn man rückschauend die Entwicklung der Theorie der Lösungen betrachtet, so wird man finden, daß die Unterdrucktheorie ebenso naheliegend und ebenso anschaulich ist wie die Überdrucktheorie. Man wird auch feststellen können, daß die Behandlung der sogenannten „idealen Lösungen", d. h. der Systeme, welche der Volum- und Energieadditivität genügen, im Grunde genommen nach Gesichtspunkten der Unterdrucktheorie erfolgt ist. Daß diese Theorie trotzdem nicht zur Erklärung des Verhaltens der Lösungen herangezogen wurde, liegt wohl daran, daß es Fälle gibt, in denen bei der Vermischung keine Vergrößerung des Gesamtvolumens eintritt, in denen also der osmotische Druck nicht durch eine Verringerung der Volumkonzentration als Folge einer Vergrößerung des Gesamtvolumens erklärt werden kann. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß im Gebiet verdünnter Lösungen der osmotische Druck auch in den Fällen gleich dem Gasdruck gefunden wird, in denen das Volumen der Lösung praktisch gleich dem des Lösungsmittels ist. Die hierin liegende Schwierigkeit wurde von mir durch den Nachweis beseitigt, daß der Eintritt monomolekularer Reaktionen ebenfalls zu einer Verminderung der Volumkonzentration des Lösungsmittels führt. Gleichzeitig konnte ich hierdurch erklären, daß auch Systeme, bei denen erhebliche Volumen- und Energieänderungen auftreten, im Gebiet verdünnter Lösungen ein Annäherung an das Raoultsche Gesetz ergeben.

Die Erkenntnis, daß das Zustandekommen der osmotischen Drucke und der Dampfdruckerniedrigungen durch ganz verschiedene physikalische oder chemische Vorgänge bewirkt werden kann, macht es zugleich möglich, die eintretenden Volumen- und Energieänderungen auf physikalische und chemische Vorgänge zurückzuführen, und die bei größeren Konzentrationen auftretenenden Abweichungen

von dem RAOULTschen Gesetz und die Lösungskräfte zu berechnen. Die Unterdrucktheorie gestattet also die Behandlung einer Reihe von Fragen, gegenüber denen die Überdrucktheorie ratlos ist.

Wenn wir feststellen, daß der der Überdrucktheorie zugrunde liegende Gedanke, daß der gelöste Stoff in der Lösung einen zusätzlichen Druck, d. h. einen Überdruck ausübt, unhaltbar ist, so müssen wir andererseits darauf hinweisen, daß VAN 'T HOFF selbst, wie seine vorstehend angeführten Äußerungen zeigen, die Theorie kaum als bewiesen angesehen hat. Jedenfalls nicht in gleicher Weise wie seine anderen Arbeiten auf dem Gebiet der Theorie der Lösungen, welche auch heute noch ihr unerschüttertes Fundament bilden, nämlich die thermodynamische Verknüpfung der Dampfdruckerniedrigungen und der osmotischen Druckunterschiede und die Berechnung der Dampfdruckerniedrigungen aus den Gefrierpunktserniedrigungen bzw. Siedepunktserhöhungen. Des weiteren aber sei hervorgehoben, daß in der Unterdrucktheorie bis auf den mit dem Wort Unterdruck hervorgehobenen Punkt alle Momente erhalten bleiben, auf welche VAN 'T HOFF Wert gelegt hat, so besonders die Gleichheit des thermischen Druckes des gelösten Stoffes mit dem das Hereinströmen des Lösungsmittels in die Lösung kompensierenden, manometrisch meßbaren Druckunterschied.

Die Besprechung der Einwände der Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS.

Bevor wir in diese Diskussion eintreten, sei noch darauf hingewiesen, daß die Worte „osmotischer Druck" in der Literatur wie auch in der Erwiderung der Herren in drei verschiedenen Bedeutungen gebraucht werden.

Man bezeichnet mit „osmotischem Druck":

1. den manometrisch meßbaren Druckunterschied, unter dem eine Lösung nach dem PFEFFERschen Versuch stehen muß, um das Hineinströmen des Lösungsmittels zu verhindern,

2. den VAN 'T HOFFschen Gasdruck oder den thermischen Druck, der von den Molekeln des gelösten Stoffes in der Lösung ausgeübt wird,

3. die Theorien, die das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Zelle und die Dampfdruckerniedrigungen zu erklären versuchen, also die VAN 'T HOFFsche Überdrucktheorie und die von mir gegebene Unterdrucktheorie.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen wollen wir im folgenden immer die gesperrt gedruckten Formulierungen verwenden und haben nunmehr ein festes Fundament geschaffen, auf dem allein eine fruchtbare Diskussion möglich ist.

Bezüglich der Bedeutung des osmotischen Druckes als des manometrisch meßbaren Druckunterschiedes bestehen keinerlei Meinungsverschiedenheiten. Ebensowenig wird weder von L. Meyer noch von den späteren Autoren bezweifelt, daß der Gasdruck der gelösten Teilchen oder ihr thermischer Druck diesem manometrisch meßbaren Druckunterschied gleich ist, wenigstens, wenn man sich auf Systeme mit Volumen- und Energieadditivität beschränkt. Grundsätzliche Meinungsverschiedenheiten bestehen jedoch bei der Frage der theoretischen Erklärung des osmotischen Druckes oder des Hineinströmens des Lösungsmittels in die Lösung.

Wir wollen nunmehr die von den Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos erhobenen Einwände in der von ihnen gegebenen Reihenfolge und unter Verwendung der von ihnen gewählten Bezeichnungen behandeln, wobei wir jedoch, der historischen Entwicklung entsprechend, die gegen die Unterdrucktheorie erhobenen Einwände voranstellen.

Die Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos leiten ihre Einwände mit der Bemerkung ein: „Ein großer Teil dieser Bedenken ist bereits bei Gelegenheit älterer Arbeiten Herrn Fredenhagens von anderer Seite geäußert, aber unseres Erachtens von ihm nicht berücksichtigt worden." Auf allgemeine Vorwürfe dieser Art ist eine sachliche Erwiderung kaum möglich. Ich erwähne sie jedoch, weil sie den Leser leicht beeinflussen können. Ich bin überzeugt, daß den Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos eine solche Absicht fern gelegen hat, und daß sie alle Bedenken, an welche sie bei Abfassung dieses Satzes gedacht, auch bei der Erörterung ihrer Einwände hervorgehoben haben, so daß ich mich im folgenden mit diesen Einwänden auseinandersetzen kann.

b) 1. Bei Systemen, welche der Additivität genügen, ist der von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübte thermische Druck gleich der Abnahme des thermischen Druckes der Moleküle des Lösungsmittels. Eine manometrisch meßbare Druckdifferenz von gleicher Größe zwischen Lösungsmittel und Lösung vermag diese Druckabnahme und das weitere Hineinströmen des

Lösungsmittels in die Lösung zu kompensieren. Bei Systemen, bei denen zwischen beiden Komponenten eine monomolekulare vollständige Reaktion eintritt, kann man den gelösten Molekeln trotzdem einen thermischen Druck zuschreiben, der in Wirklichkeit jedoch von den Molekülen der gebildeten Verbindung herrührt. Auch dieser demnach fiktive thermische Druck ist gleich der Abnahme des thermischen Druckes des Lösungsmittels und kann wiederum durch eine manometrisch meßbare Druckdifferenz gleicher Größe kompensiert werden. Bei Abweichungen von diesen Grenzfällen bestehen weniger einfache Beziehungen, die noch verwickelter werden, wenn außerdem noch Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten. Zur Berechnung der Dampfdruckerniedrigungen muß man alle bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge berücksichtigen und man wird alsdann kaum noch mit einfachen Druckvorstellungen auskommen.

2. Die Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos wollen beweisen, daß die bloße Gegenwart eines Stoffes genüge, um in einer Lösung eine dem Raoultschen Gesetz entsprechende Dampfdruckerniedrigung hervorzurufen. Sie nehmen einen Fall an, in dem die Bedingungen erfüllt sind, „daß keine Wechselwirkungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem existieren, und daß die gelösten Moleküle nur in den sonst freien Raum zwischen den Lösungsmittelmolekülen eindringen". Sie weisen dann darauf hin, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit vom Außendruck oder von der Pressung[1]) abhängt, unter der die Flüssigkeit steht. Wenn der Außendruck durch Gase ausgeübt wird, die in dem Lösungsmittel verschieden stark löslich sind, so werden diese Gase wegen ihres teilweise ungehinderten Durchtrittes durch die Oberfläche nicht mit ihrem vollen Druckbetrag wirken. Die Folge hiervon ist, daß verschiedene Gase, auch wenn sie den gleichen Außendruck haben, den Dampfdruck des Lösungsmittels verschieden stark beeinflussen, und daß ein Gas, welches überhaupt keine Pressung mehr hervorrufen würde, den Dampfdruck des Lösungsmittels völlig ungeändert lassen müßte. Es ist dies nicht ein Beweis gegen, sondern für meine Behauptung, daß die bloße Gegenwart eines Stoffes den Dampfdruck nicht verändert, denn ein Gas, welches keine Pressung ausübt, läßt das Lösungsmittel und damit auch seinen Dampfdruck unbeeinflußt.

[1]) Siehe W. Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chem. II, 2, S. 363 (1896—1902).

3. Die Grenzfälle der gegenseitigen Verdünnung und der vollständigen Reaktion führen im Gebiet verdünnter Lösungen zu den gleichen Dampfdruckerniedrigungen. Hieraus aber darf man nicht schließen, daß die Ursachen der Dampfdruckerniedrigungen in beiden Fällen dieselben seien, oder daß Reaktionen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem keinen Einfluß auf den Dampfdruck des Lösungsmittels hätten, sondern nur, daß verschiedene Ursachen in gewissen Konzentrationsbereichen zu den gleichen Dampfdruckerniedrigungen führen. Sobald man in das Gebiet größerer Konzentrationen übergeht und die auftretenden Abweichungen zugleich mit den eintretenden Volumen- und Energieänderungen zu deuten und zu berechnen versucht, läßt sich entscheiden, auf welche speziellen physikalischen und chemischen Vorgänge diese zurückzuführen sind.

c) Auf diese Einwände bin ich durch die Ausführungen unter b) 1. schon hinreichend eingegangen.

d) Die Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos meinen, daß Überdruck- und Unterdrucktheorie im wesentlichen nur zwei Worte für ein und denselben Sachverhalt seien. Im vorstehenden ist eingehend dargelegt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß beide Theorien verschiedene Ursachen für das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigungen annehmen.

Die Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos kommen zu diesem Schluß auch nur, indem sie der Unterdrucktheorie nicht die Überdrucktheorie entgegenstellen, sondern sie mit der manometrisch meßbaren Druckdifferenz vergleichen, die nötig ist, um die Dampfdruckerniedrigung zu kompensieren. Die Größe dieser kompensierenden Druckdifferenz aber ist unabhängig von der Ursache, welche die Dampfdruckerniedrigung hervorruft, hat also für Überdruck- und Unterdrucktheorie den gleichen Wert.

Im weiteren wird behauptet, daß K. F. Herzfeld[1]) gezeigt habe, daß bei gleichem Außendruck infolge des osmotischen (thermischen) Druckes des gelösten Stoffes ein Unterdruck des Lösungsmittels zustande kommt, der für das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung durch eine semipermeable Wand verantwortlich ist. Der von Herzfeld eingeschlagene Gedankengang ist folgender: In dem Abschnitt III seiner Arbeit mit der Überschrift „Dampf-

[1]) K. F. Herzfeld, Physik. Z. 38 (1937) 58.

druck einer Flüssigkeit unter Druck" legt er dar, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit durch äußeren Druck erhöht wird. In dem darauf folgenden Abschnitt IV „Die Mechanismen von osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung" führt er aus, daß die Moleküle des gelösten Stoffes nicht aus der Lösung hinauskönnen und so auf die Oberfläche des Lösungsmittels einen von innen nach außen gerichteten Druck ausüben, der in entgegengesetzter Richtung wirkt, wie ein äußerer Druck. Er sagt dann wörtlich:

„Die Dampfdruckerniedrigung hat daher denselben Ursprung wie die Erniedrigung des Dampfdruckes durch Zug, man hat hierzu nur den unter III besprochenen Vorgang mit umgekehrtem Vorzeichen zu nehmen."

Was Herzfeld hier mit „Zug" bezeichnet, ist gleichbedeutend mit der „negativen Pressung" von Ostwald. Herzfeld vertritt also die gleiche Anschauung wie van 't Hoff und Ostwald. Er nimmt an, daß der auf die Oberfläche wirkende thermische Gesamtdruck in einer Lösung größer ist als in dem reinen Lösungsmittel. Dies ist, wie schon dargelegt, nicht der Fall. Der thermische Gesamtdruck bleibt in der Lösung unverändert, und die Dampfdruckerniedrigung rührt daher, daß infolge der Vermischung die Volumkonzentration des Lösungsmittels und damit der von ihm ausgeübte thermische Teildruck verringert wird. In meiner Antwort[1]) auf die Arbeit von K. F. Herzfeld habe ich des weiteren ausgeführt, daß die mit dem Vermischungsvorgang verbundene Verringerung der Volumkonzentration des Lösungsmittels die notwendige und zugleich ausreichende Ursache für das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung ist, und daß es nicht nötig ist, zu ihrer Erklärung noch weitere Annahmen zu machen.

Dasselbe gilt auch von der Euckenschen Deutung als Lösungsmitteltransport durch Rückstoßmoleküle, und zwar in ihren beiden Fassungen[2]). Gegen die erste Fassung, die, wie es scheint, von Herrn Eucken aufgegeben ist, wendet sich der von Planck erhobene Einwand. (Siehe hierzu den am Schluß der Arbeit angeführten Brief vom 11. X. 1933.) Die zweite Fassung wird von Herrn Eucken nur zur Deutung des Hineinströmens des Lösungsmittels in die Lösung herangezogen, nicht aber zur Erklärung der eintretenden Dampfdruckerniedrigungen. Es ist jedoch selbstverständlich, daß man die

[1]) K. Fredenhagen, Physik. Z. **39** (1938) 317. [2]) A. Eucken, Grundriß der Physikalischen Chemie 1922 S. 169, und Z. physik. Chem. **168** (1934) 109.

beiden einander äquivalenten Erscheinungen nicht auf verschiedene Ursachen zurückführen kann, so daß auch dieser Erklärungsversuch abzulehnen ist.

Ich möchte im übrigen darauf aufmerksam machen, daß auch K. F. HERZFELD der Ansicht ist, daß die VAN 'T HOFFschen Überlegungen, mit denen dieser die Überdrucktheorie zu begründen versucht, irrtümlich sind. Er schreibt in seiner Erwiderung[1]) auf meine Arbeit[2]), daß auch seiner Ansicht nach die VAN 'T HOFFsche Schilderung unrichtig ist. In der gleichen Arbeit hat er auch den Vorwurf, daß meine Ansätze der Thermodynamik widersprächen, zurückgenommen.

Die Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS behaupten, „daß sich meine Kritik gegen gewisse verworrene Vorstellungen richte, die schwer zu formulieren seien und die etwa annehmen, daß eine unter Atmosphärendruck stehende Lösung infolge des osmotischen Druckes in irgendeiner Beziehung einen Druck ausübe, der größer als 1 Atm. sei, und daß für solche Unklarheiten VAN 'T HOFF nicht verantwortlich gemacht werden könne." Mit dem, was die Herren als „verworrene Vorstellungen" bezeichnen, meinen sie offenbar die von OSTWALD und, wie soeben gezeigt, auch von HERZFELD vertretene Ansicht, daß der gelöste Stoff in einer Lösung einen zusätzlichen Druck ausübe. Daß ich selbst eine solche Auffassung für unbegründet halte und zudem der Ansicht bin, daß sie für die Erklärung der osmotischen Erscheinungen überflüssig ist, habe ich in meiner Erwiderung an K. F. HERZFELD dargelegt.

Die Herren erwähnen weiter Arbeiten von P. DEBYE und G. JÄGER. P. DEBYE[3]) hat nur den von ihm als „osmotischen Druck" bezeichneten thermischen Druck der Moleküle des gelösten Stoffes berechnet ohne darauf einzugehen, ob dieser thermische Druck in der Lösung als ein zusätzlicher Druck in Erscheinung tritt oder ob eine gleichzeitige Verringerung des thermischen Teildruckes des Lösungsmittels eintritt.

G. JÄGER[4]) behandelt beide Fragen und kommt zu dem auch von mir vertretenen Ergebnis, daß bei der Vermischung indifferenter Stoffe infolge der Volumvergrößerung der thermische Druck, der von

[1]) K. F. HERZFELD, Physik. Z. **39** (1938) 325. [2]) K. FREDENHAGEN, Physik. Z. **39** (1938) 317. [3]) P. DEBYE, Physik. Z. **24** (1923) 334. [4]) G. JÄGER, Handbuch der Physik, Bd. IX. Theorie der Wärme S. 463.

den Lösungsmittelmolekülen ausgeübt wird, eine Verringerung erleidet.

e) Bei der Vermischung indifferenter Stoffe haben die Dampfdruckerniedrigungen ihre Ursache allein in dem physikalischen Vorgang der gegenseitigen Verdünnung. Bei vollständiger Reaktion allein in dem eintretenden chemischen Vorgang. Bei unvollständiger Reaktion ergeben sich Dampfdruckkurven, die zwischen denen dieser beiden Grenzfälle liegen. Wenn Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, müssen auch diese berücksichtigt werden. Ich habe meine Anschauungen in dieser Richtung nicht geändert[1]), doch sind mir die DOLEZALEKschen Arbeiten erst zur näheren Kenntnis gekommen, nachdem ich meine Ansätze entwickelt hatte, so daß ich sie in meinen ersten Arbeiten nicht erwähnen konnte. Im übrigen bin ich bei Aufstellung meiner Ansichten von anderen Gesichtspunkten ausgegangen als DOLEZALEK. In meiner Arbeit III habe ich nur die Punkte hervorgehoben, in denen ich mit DOLEZALEK übereinstimme, bin aber nicht auf die Punkte eingegangen, in denen ich zu anderen Folgerungen komme. Dies muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Zu Beginn dieser Arbeit habe ich eine Reihe von Einwänden zusammengestellt, welche gegen die Überdrucktheorie des osmotischen Druckes erhoben wurden. Betrachtet man diese Einwände vom Standpunkt der Unterdrucktheorie, so sieht man, daß die Mehrzahl dieser Einwände durch sie ohne weiteres behoben wird. Die von H. JAHN und J. J. VAN LAAR erhobenen Einwände haben ihre tiefere Ursache darin, daß es bisher nicht möglich war, die physikalischen und chemischen Vorgänge näher zu erfassen, welche bei Abweichungen von dem RAOULTschen Gesetz als Ursache der Dampfdruckerniedrigungen in Frage kommen. Ich bin der Ansicht, daß sich auch die von VAN LAAR verwandten thermodynamischen Potentiale als mathe-

[1]) Die erste von mir auf diesem Gebiet veröffentlichte Arbeit, Z. Physik 87 (1933) 62, stellt einen kurzen Auszug aus einer größeren Arbeit dar, deren Abdruck in der Z. physik. Chem. von Herrn BODENSTEIN abgelehnt wurde. In diesem Auszug beschränkte ich mich auf die Hervorhebung desjenigen Falles, in dem meine Anschauungen von den bisherigen abweichen, nämlich des Falles, in dem, wie in dieser Arbeit ausdrücklich hervorgehoben wird, das Volumen der Lösung gleich dem des Lösungsmittels bleibt und in dem also die Dampfdruckerniedrigung ausschließlich durch die Reaktion zwischen Lösungsmittel und Gelöstem hervorgerufen wird.

matische Ausdrücke der bei der Vermischung eintretenden physikalisch-chemischen Vorgänge interpretieren lassen. Ich hoffe, daß der von mir eingeschlagene Weg auch nach dieser Richtung zu weiteren Fortschritten führt.

Die Einwände gegen meine Erweiterung des Planckschen Ansatzes für das Verhalten verdünnter Lösungen.

Wir kommen nunmehr zu den Einwänden der Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos gegen meine Erweiterung des Planckschen Ansatzes für das Verhalten verdünnter Lösungen.

M. Planck hat seinen Ansatz für die Bedingungen, denen eine verdünnte Lösung genügen muß, damit bei hinreichend kleiner Konzentration das Raoultsche Gesetz erfüllt ist, auf formal mathematischem Wege ohne Rücksicht auf molekulare Vorgänge entwickelt.

Ich habe gezeigt[1]), daß man zu dem Ergebnis einer Annäherung an das Raoultsche Gesetz mit zunehmender Verdünnung auch durch einen Ansatz gelangt, der von den bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge ausgeht. Dieser Ansatz steht zu dem von Planck gegebenen nicht in Widerspruch, sondern zeigt, daß es physikalisch-chemische Vorgänge gibt, welche den von M. Planck auf Grund formal mathematischer Überlegungen aufgestellten Bedingungsgleichungen gerecht werden. Dies sei im folgenden näher begründet:

Wenn sich Volumen und Energie einer Lösung additiv aus den Volumina und Energien der Komponenten zusammensetzen, so ergibt sich das Raoultsche Gesetz als notwendige Folge des bei der Vermischung eintretenden physikalischen Vorganges der gegenseitigen Verdünnung (Mischungsentropie)[2]).

Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß bei vielen Lösungen eine Annäherung an das Raoultsche Gesetz auch dann erfolgt, wenn bei der Vermischung Volumen- und Energieänderungen eintreten, d. h. wenn — wir geben im folgenden nur die Gleichungen der Energieänderungen — die Energie der Lösung durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0 - \Delta U. \qquad (1)\ (5)^3)$$

M. Planck stand somit vor der Aufgabe, einen Ansatz zu schaffen,

[1]) Siehe hierzu besonders: K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. **44** (1938) 206. [2]) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik (1930) 214f. [3]) Die Ziffern hinter den Gleichungen geben die Nummer an, die die betreffenden Gleichungen in der Arbeit III (Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 313—378) erhalten haben.

der diesem Sachverhalt gerecht wurde. Physikalische oder chemische Vorgänge, welche die auftretenden Volumen- und Energieänderungen erklärten und zugleich mit zunehmender Verdünnung zu der beobachteten Annäherung an das RAOULTsche Gesetz führten, waren nicht bekannt. M. PLANCK ist deshalb rein formal mathematisch vorgegangen. Er legt dar, daß sich die im RAOULTschen Gesetz gegebene lineare Abhängigkeit der Dampfdrucke von den Molzahlen nur dann ergeben könne, wenn sich Volumen und Energie der Lösung in dem gegebenen Mischungsgebiet als lineare Funktionen der Molzahlen darstellen lassen:

$$U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B. \qquad (2) \quad (13\,b)$$

Die Gleichung sagt aus, daß ganz unabhängig von den bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgängen das RAOULTsche Gesetz für eine gegebene Lösung in dem Mischungsbereich gültig sein muß, in dem sich die Energie der Lösung durch diese Gleichung als lineare Funktion der Molzahlen n_1 und n_2 darstellen läßt. Sie sagt aber keineswegs aus, daß in der Lösung tatsächlich n_1 Mole A von der Energie u_A^0 und n_2 Mole B von der Energie u_B enthalten sind.

Da in diesem Punkt die zwischen den Herren BODENSTEIN, BONHOEFFER und JOOS und mir bestehenden Meinungsverschiedenheiten einsetzen, seien hierzu noch einige Ausführungen gemacht. Aus Gleichung (1) und (2) folgt:

$$\Delta U = n_2(u_B^0 - u_B). \qquad (3) \quad (12\,b)$$

In diesem Ausdruck wird die ganze bei der Vermischung eintretende Energieänderung auf die Energieänderung des gelösten Stoffes geschoben. Formal ist eine solche Aufteilung der auftretenden Energieänderungen immer möglich, physikalisch betrachtet aber ist eine solche Aufteilung nicht zulässig, da auftretende Energieänderungen nur durch Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zustande kommen können. Wenn M. PLANCK hervorgehoben hat, daß sein Ansatz den stattfindenden Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Rechnung trüge[1]), so ist dies in der Bedeutung einer formal möglichen Aufteilung gemäß Gleichung (3) geschehen (Anm.).

[1]) M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik (1930) 225.

Anm. An dem rein formalen Charakter der Bedingungsgleichung (2) wird auch nichts geändert, wenn man in sie, wie es in dem Lehrbuch von W. SCHOTTKY „Thermodynamik" geschehen ist, die partiellen molaren Größen einführt [siehe hierzu auch K. FREDENHAGEN und W. SCHULZE, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939)].

Wir wollen nun zeigen, daß der von mir gegebene Ansatz, der den bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgängen Rechnung trägt, zu einer Gleichung führt, die formal mit der Planckschen Bedingungsgleichung (1) identisch ist.

Wir nehmen an, daß zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eine monomolekulare Reaktion erfolgt, deren Wärmetönung durch die Gleichung gegeben ist:

$$(4) \quad Q = u_A^0 + u_B^0 - u_{AB}.$$

Wenn bei der Vermischung n_3 Mole der Verbindung gebildet werden, so ergibt sich für die Energieänderung:

$$(5) \quad \Delta U = n_3 Q. \qquad (11b)$$

Für verdünnte Lösungen wird $n_3 = n_2$ und wir erhalten:

$$(6) \quad \Delta U = n_2 Q.$$

Da bei der Vermischung n_2 Mole A von der Energie u_A^0 und n_2 Mole B von der Energie u_B^0 verschwinden und aus diesen n_2 Mole AB von der Energie u_{AB} gebildet werden, ergibt sich für die Energie der Lösung:

$$(7) \quad U_{Ls} = (n_1 - n_2) u_A^0 + n_2 u_{AB}$$

oder umgeformt:

$$(7\,a) \quad U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 (u_{AB} - u_A^0).$$

Aus den Gleichungen (4) und (6) folgt:

$$(8) \quad \Delta U = n_2 (u_A^0 + u_B^0 - u_{AB})$$

und aus den Gleichungen (3) und (8)

$$(9) \quad u_B = u_{AB} - u_A^0.$$

Die Planncksche Gleichung (2) ist somit im Bereich geringer Konzentrationen, in dem $n_2 = n_3$ ist, mit den von mir gegebenen Gleichungen (7) und (7a) identisch.

Der Planncksche Ansatz bedeutet somit auch keineswegs, daß Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem keinen Einfluß auf die Dampfdruckerniedrigungen haben, sondern er besagt, daß das Raoultsche Gesetz trotz eintretender Wechselwirkungen in dem Konzentrationsbereich und mit der Annäherung gültig wird, in dem sich die Energie der Lösung gemäß Ansatz (2) als lineare Funktion der Molzahlen darstellen läßt. Ist dies nicht der Fall, so ergeben sich Abweichungen, über deren Größe der Planncksche Ansatz keine Aussage zuläßt, da seiner Ableitung keine speziellen Annahmen über die molekularen Vorgänge zugrunde liegen. Der von

mir gegebene Ansatz bringt hierin eine Erweiterung, indem er zu berechnen gestattet, von welcher Verdünnung ab die gewünschte Annäherung erfolgt und welchen Verlauf die Dampfdruckkurven bei größeren Konzentrationen und in dem ganzen Mischungsgebiet nehmen. Der von mir gegebene Ansatz gestattet weiter eine Berechnung der Lösungskräfte und die Zurückführung der eintretenden Volumänderungen und Mischungswärmen auf die angenommenen physikalischen und chemischen Vorgänge. Ob freilich diese Vorgänge auch tatsächlich erfolgen, muß in jedem einzelnen Falle besonders nachgewiesen werden. Beispiele hierfür sind in meinen Arbeiten I, II und III enthalten.

Wenn die Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos zum Schluß des Abschnittes a) ausführen, daß der Plancksche Ansatz dem tatsächlichen Verhalten in der Natur entspräche, so gilt dies in gleichem Maße für den von mir gegebenen Ansatz.

Bei Aufstellung dieses Ansatzes war ich mir von vornherein bewußt, daß die von mir gegebenen Bedingsgleichungen nur eine physikalische Interpretation der Planckschen Ansätze darstellen und zu ihnen in keiner Weise in Widerspruch stehen. Da zudem die Plancksche Thermodynamik darauf hinausgeht, Volumen und Energie der Lösung als Funktionen der molaren Volumina und molaren Energien der vorhandenen Molarten und ihrer Molzahlen darzustellen, so ist der von mir unternommene Schritt nur eine folgerichtige Erweiterung der Planckschen Thermodynamik. Ich habe Herrn Planck deshalb auch schon 1933 eine Arbeit übersandt, in welcher diese Gedankengänge entwickelt wurden und um sein Urteil gebeten, wobei ich zugleich darauf hinwies, daß mir entgegengehalten wurde, daß die van 't Hoffsche Überdrucktheorie erwiesen sei und daß meine Ansätze seiner Thermodynamik widersprächen. Herr Planck antwortete liebenswürdigerweise mit folgenden Ausführungen[1]):

(10. VII. 1933). „Wenn die Ansicht aufgestellt wird, daß sich aus meiner Darstellung der Thermodynamik die van 't Hoffsche Überdrucktheorie als die einzig zulässige ergibt, so muß ich einer solchen Auffassung entschieden entgegentreten. In der Thermodynamik werden die Gesetze des osmotischen Druckes (welcher

[1]) Unter Übersendung der Korrekturfahnen der Bemerkungen der Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos und des Manuskriptes dieser Arbeit habe ich Herrn M. Planck um die Genehmigung gebeten, seine damaligen Briefe zum Abdruck bringen zu dürfen.

definiert wird als die manometrisch meßbare Druckdifferenz zwischen der Lösung und dem von der Lösung durch eine semipermeable Membran getrennten reinen Lösungsmittel) rein formal aus den Hauptsätzen der Wärmelehre abgeleitet, sie gelten also unabhängig von jeder molekularen Theorie. Aber eben deswegen lehrt die Thermodynamik gar nichts bezüglich der Frage, durch welche molekularen Vorgänge und Wirkungen der osmotische Druck zustande kommt. Wenn Ihnen diese Bemerkungen dienlich sein könnten, würde ich mich sehr freuen."

(11. X. 1933). „Ich möchte Ihnen zunächst nochmals ausdrücklich bestätigen, daß die reine Thermodynamik die Frage nach dem Zustandekommen des osmotischen Druckes durch Molekularkräfte offenläßt, daß also die von Ihnen aufgestellte Unterdrucktheorie an sich thermodynamisch durchaus zulässig ist. Ich will aber gerne noch weitergehen und zum Ausdruck bringen, daß nach dem, was ich Ihrer kurz gefaßten Übersicht über den Inhalt der Unterdrucktheorie entnommen habe, ich dieser Theorie jedenfalls sympathischer gegenüberstehe als der „kinetischen" Theorie des osmotischen Druckes. Insbesondere halte ich die Annahme, daß die Moleküle des gelösten Stoffes beim Rückprall von der halbdurchlässigen Wand den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichteten Bewegungskomponente erteilen, und daß dadurch die Moleküle des jenseits der Wand befindlichen reinen Lösungsmittels angeregt werden, durch die Wand hindurch in die Lösung einzudringen, für gänzlich verfehlt und unhaltbar. Man bedenke doch, daß die Moleküle des gelösten Stoffes mit der nämlichen Geschwindigkeit auf die halbdurchlässige Wand zufliegen, wie sie von ihr fortfliegen. Wenn sie also wirklich den Molekülen des Lösungsmittels durch Anstoß eine Bewegung erteilen, so ist diese Bewegung ebensowohl gegen die Wand hin nach außen als von der Wand fort nach innen gerichtet. Es ist überhaupt grundsätzlich unmöglich, aus den Bewegungen der gelösten Moleküle, die doch nach allen Richtungen hin gleichmäßig erfolgen, einseitig gerichtete Stoßwirkungen auf die Moleküle des Lösungsmittels abzuleiten. Ich hoffe, Ihnen mit diesen Bemerkungen wenigstens einigermaßen dienlich sein zu können."

Die Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos schließen die Zusammenfassung ihrer Einwände mit der Bemerkung, daß sie die Grundlagen meiner Arbeiten für falsch halten und weitere auf diesen Grundlagen aufbauende Arbeiten nicht aufnehmen wollen. Ich glaube,

daß man mein Bestreben, in den behandelten strittigen Fragen Klarheit zu schaffen, nicht verkennen kann. Die Entscheidung, ob mir dies gelungen ist, muß ich den Fachkollegen überlassen.

M. Planck führt in einem seiner Vorträge aus:[1])

„Die meisten in die Wissenschaft eingetretenen Ideen weisen eine wechselvolle Geschichte auf; sie nehmen erst allmählich eine bestimmte Form an, befruchten dann eine Zeitlang die Forschung und sterben dann schließlich wieder ab oder werden mehr oder weniger stark umgebildet. Dabei passiert es häufig, daß sie einer Umbildung zunächst einen gewissen Widerstand entgegensetzen, und zwar um so hartnäckiger, je mehr Erfolg sie vorher gezeitigt hatten, wodurch unter Umständen der Fortschritt der Wissenschaft sogar merklich gehemmt werden kann."

[1]) M. Planck, Wege zur Physikalischen Erkenntnis (1935) 263/64.

Greifswald, Institut für Physikalische Chemie.
15. Juli 1940.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und der elektrochemische Reduktionsmechanismus der chromophoren Gruppe Nitrosobenzol[1]).

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. II[2]).)

Von

Eduard Hertel und Franz Lebok.

(Mit 20 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 40.)

1. Die Absorptionsspektren von Nitrosobenzol und seinen *p*-Substitutionsderivaten zeigen drei bis vier Absorptionsgebiete im Wellenzahlbereich von 10000 bis 40000 cm^{-1}. Unter dem Einfluß von Substituenten werden das erste und das letzte Absorptionsgebiet symbat, das zweite antibat verschoben. Die Absorptionsgebiete werden den Chromophoren zugeordnet.

2. Das langwellige Absorptionsgebiet verschwindet beim *p*-Nitroso-dimethylanilin und beim *p*-Nitroso-diäthylanilin in saurer Lösung.

3. Die Dipolmomente der Nitrosobenzolderivate werden gemessen. Die Dipolmomente von *p*-Nitroso-dimethylanilin und *p*-Nitroso-diäthylanilin zeigen Inkremente von ~ 2 bis 3 *D*. Die starke Verlagerung der elektrischen Ladungsverteilung kommt auch darin zum Ausdruck, daß die Aminogruppen ihre Basizität verlieren und die Nitrosogruppen basischen Charakter annehmen.

4. Die elektrochemische Reduktion von Nitrosobenzolderivaten unterhalb der Zersetzungsspannung wird systematisch untersucht; hierbei gelangt man zu folgenden Feststellungen:

a) Die Stromstärke nimmt mit steigendem Kathodenpotential zu und strebt einem Grenzwert zu.

b) Die Grenzstromstärke ist ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe. Die Substituenten erhöhen sie in der Reihenfolge NO_2, Cl, H, $N(CH_3)_2$.

c) Unter der Einwirkung von Licht, das vom Nitrosokörper absorbiert wird, erhöht sich die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe.

5. Zur Deutung des Reaktionsmechanismus werden folgende Feststellungen gemacht:

a) Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrosobenzolderivaten erhält man die 100%ige Ausbeute der entsprechenden Azoxybenzole in reiner Form.

b) Unter den bei den Versuchen über die elektrochemische Reduktion der Nitrosobenzolderivate herrschenden Bedingungen wie Temperatur und Acidität würden Phenylhydroxylaminderivate selbst in außerordentlich kleiner Konzentration mit Nitrosobenzolderivaten praktisch momentan reagieren.

---

[1]) D 16. [2]) I: E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 261.

c) Die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion aromatischer Nitrosokörper gemessen durch die Stromstärke des Depolarisationsstromes bei konstantem Kathodenpotential ist direkt proportional der herrschenden Konzentration der gelösten Nitrosokörper.

d) Die elektroreduktive Überführung von *p*-Nitroso-chlorbenzol in *p*,*p*'-Dichlor-azoxybenzol liefert eine Stromausbeute von 125%.

e) Das Lösungsmittel beteiligt sich an der Reaktion durch Lieferung von Reduktionsäquivalenten.

6. Auf Grund der experimentellen Befunde wird ein Schema für den Reaktionsmechanismus aufgestellt.

Im Laufe der letzten Jahre sind von E. Hertel und Mitarbeitern eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, die zum Ziele haben, die verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften funktioneller, insbesondere chromophorer Gruppen zu ermitteln und unter einheitlichen Gesichtspunkten zu diskutieren. Dank dieser Bemühungen sind wir heute schon gut über das physikalisch-chemische Verhalten von Gruppen wie: $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$, $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-CH=CH-CH=CH-$, $-CH=N-$ usw. orientiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die an den Benzolkern gebundene Nitrosogruppe in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen.

Die Nitrosogruppe ist ein selbständiger Chromophor und — wie es sich gezeigt hat — photochemisch aktiv, sie ist einer Reihe von charakteristischen Reaktionen fähig und wird von Substituenten im Benzolkern stark beeinflußt. Die Variabilität der Nitrosogruppe erstreckt sich — wie im folgenden ausführlich gezeigt wird — auf das Lichtabsorptionsvermögen (Verschiebung der Absorptionsbanden durch Variatoren — Chromovariabilität), die elektrische Ladungsverteilung (Dipolmomente — Elektrovariabilität), die Additionsfähigkeit von Wasserstoffionen (Basizität) und die Reaktionsfähigkeit insbesondere gegenüber Wasserstoffatomen.

Wie im letzten Kapitel der Arbeit gezeigt wird, lassen sich die Eigenschaften der Nitrosogruppe und ihre Veränderungen durch Substituenten zwanglos diskutieren, wenn man über den Aufbau der Moleküle Vorstellungen zugrunde legt, die den Auffassungen der modernen Physik entsprechen. Während für die Ermittlung der Absorptionsspektren, Dipolmomente und Basizitäten zuverlässige Apparaturen und Methoden vorlagen, die nur den speziellen Verhältnissen angepaßt werden mußten, war es erforderlich, für die Ermittlung des reaktiven Verhaltens der Nitrosoverbindungen neue Wege zu beschreiten. Für die Wahl einer geeigneten Reaktion war in erster

Linie maßgeblich, daß der Primärvorgang in einer einfachen Addition bestand, über dessen Verlauf eindeutige Schlüsse auf Grund exakter Messungen gezogen werden konnten.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden doppelte Umsatzreaktionen ausgeschlossen, weil bei ihnen auch in den einfachsten Fällen zuverlässige Aussagen über die Primärreaktion nicht zu machen sind. Hingegen erschien es aussichtsreich, die Reaktion zwischen der Nitrosogruppe und Wasserstoffatomen zu verfolgen. Die Wasserstoffatome werden durch elektrolytische Entladung von Wasserstoffionen in einer sauren Lösung unterhalb des Zersetzungspotentials auf einer Platinelektrode ausgebreitet und die Moleküle der Nitrosokörper innerhalb einer homogenen Lösung durch Rührung und Diffusion in Berührung mit der an Wasserstoffatomen beladenen Wand gebracht. Tatsächlich findet Reaktion statt, deren Wesen mit Hilfe elektrischer Messungen, die durch photochemische Studien ergänzt wurden, in allen Einzelheiten aufgeklärt werden konnten.

Absorptionsmessungen.

Es wurden die Spektren von 1. *p*-Nitro-nitrosobenzol, 2. *p*-Nitrosochlorbenzol, 3. Nitrosobenzol, 4. *p*-Nitrosophenol, 5. *p*-Nitrosodimethylanilin, 6. *p*-Nitroso-diäthylanilin und 7. von *p*-Nitro-dimethylanilin in absolutem Alkohol und in einer Lösung von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiß photographisch aufgenommen und in der Weise nach E. Hertel und H. Lührmann[1]) analysiert. Unter einem Chromophor wird dasjenige Atom oder diejenige Atomgruppe verstanden, deren Elektronenwolke das absorbierende Elektron angehört. Für jedes Absorptionsgebiet ist eine bestimmter Chromophor verantwortlich zu machen, und die einzelnen Absorptionsgebiete setzen sich additiv zum Absorptionsspektrum zusammen. Wir zerlegen jedes Absorptionsspektrum in Absorptionsgebiete, die wir durch folgende Größen charakterisieren:

1. Lage des Absorptionsmaximums ν.
2. Wert des maximalen Extinktionskoeffizienten ε_{max}.
3. Wertzahl W als Integral $\int \varepsilon \cdot d\nu$.
4. Die Halbwertsbreite H.

[1]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261.

In den Abb. 1 bis 8 sind jeweils die Extinktionskoeffizienten definiert nach LAMBERT-BEER:

$$\varepsilon = \frac{\log J_0/J_d}{c \cdot d} \quad \text{— nicht wie üblich } \log \varepsilon$$

as Ordinate, die Wellenzahl $1/\lambda$ als Abszisse in ein Koordinatensystem eingetragen.

Betrachten wir alle Absorptionskurven, so können wir bei allen Spektren drei bis vier Absorptionsgebiete unterscheiden. Welchen Chromophoren sind nun die einzelnen Absorptionsgebiete des Absorptionsspektrums zuzuordnen?

1. Das erste Absorptionsgebiet im langwelligen Spektralbereich mit dem Wert seines maximalen Extinktionskoeffizienten = 58 (ausgenommen das Nitrosophenol) ist der Nitrosogruppe zuzuschreiben. Hinsichtlich ihres Einflusses auf die Lage des langwelligen Absorptionsgebietes ordnen sich die *p*-ständigen Substituenten in der gleichen Reihenfolge ein, wie hinsichtlich ihres Einflusses auf die Reaktionsfähigkeit der Methoxy- oder Dimethylaminogruppe. In der Reihe $-N(C_2H_5)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-H$, $-Cl$, $-NO_2$ wird die Lage des Absorptionsmaximums immer weiter ins langwellige Gebiet verschoben. Die Werte ν_{max} betragen bei der Einführung der *p*-Substituenten: $-N(C_2H_5)_2$ — 16000 cm^{-1}; $-N(CH_3)_2$ — 15000 cm^{-1}; $-OH$ — 14000 cm^{-1}; $-H$ — 13400 cm^{-1}; $-Cl$ — 13200 cm^{-1}; $-NO_2$ — 12600 cm^{-1}. Wir betonen hierbei, daß das langwellige Absorptionsgebiet in den Abbildungen stark vergrößert gezeichnet wurde: wir halten aber gerade dieses Gebiet bei der Nitrosogruppe für außerordentlich charakteristisch, um so mehr, als die grüne Farbe der Nitrosobenzolderivate darauf zurückzuführen ist.

Beim *p*-Nitrosophenol beträgt der maximale Extinktionskoeffizient nur 15, was nichts anderes bedeutet, als daß in der Lösung von *p*-Nitrosophenol nur 20% der Nitrosoform vorhanden ist. Bekanntlich bildet das *p*-Nitrosophenol mit dem Chinonoxim Tautomerie. Das Vorhandensein von nur 20% des *p*-Nitrosophenols im tautomeren Gemisch mit Chinonoxim steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HODGSON und Mitarbeitern[1]) sowie ANDERSON und GEIGER[2]).

Das langwellige Absorptionsgebiet 1 bleibt beim *p*-Nitro-nitrosobenzol, beim *p*-Nitroso-chlorbenzol und beim Nitrosobenzol auch in

[1]) HODGSON und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1925**, 2260; **1929**, 1555.
[2]) ANDERSON und GEIGER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3064.

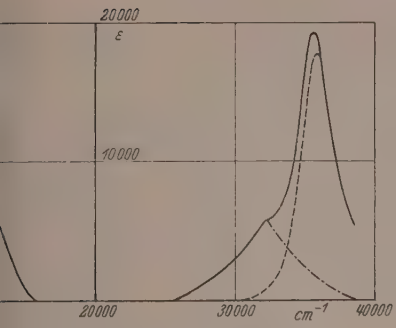


Abb. 1. Absorptionsspektrum des *p*-Nitro-nitrosobenzols in Alkohol.

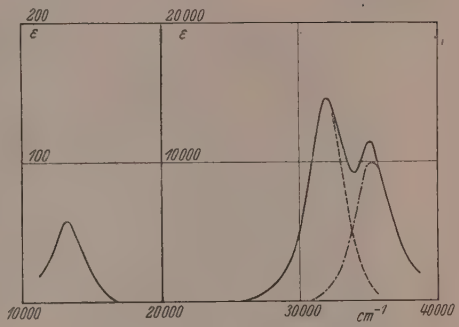


Abb. 2. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-chlorbenzols in Alkohol.

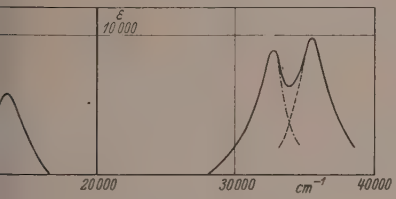


Abb. 3. Absorptionsspektrum des Nitrosobenzols in Alkohol.

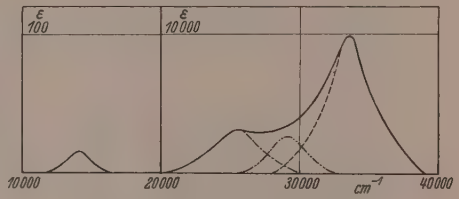


Abb. 4. Absorptionsspektrum des *p*-Nitrosophenols in Alkohol.

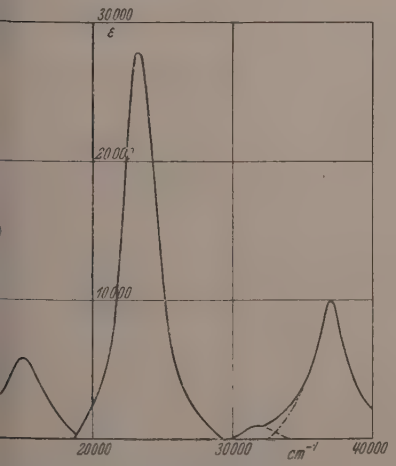


Abb. 5. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-dimethylanilins in Alkohol.

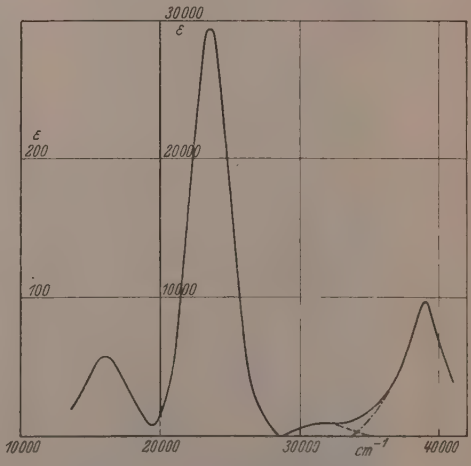


Abb. 6. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-diäthylanilins in Alkohol.

saurer Lösung unverändert erhalten, während es beim *p*-Nitroso-dimethylanilin und beim *p*-Nitroso-diäthylanilin in saurer Lösung vollkommen verschwindet. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Substituenten $-OH$, $-N(CH_3)_2$ und $-N(C_2H_5)_2$ durch induktive Wirkung der Nitrosogruppe in saurer Lösung basische Fähigkeiten verleihen, infolge derer die Nitrosogruppe in saurer Lösung Wasserstoffionen addiert, wie an anderer Stelle experimentell bewiesen wird. Infolge der Addition von Wasserstoffionen erleidet die Nitrosogruppe eine Veränderung, die sich unter anderem im Verschwinden der langwelligen Absorptionsbande ausdrückt.

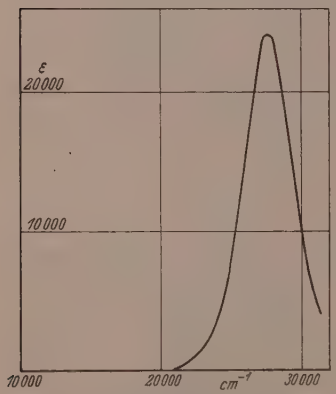


Abb. 7. Absorptionsspektrum des *p*-Nitroso-dimethylanilins in saurer alkoholischer Lösung.

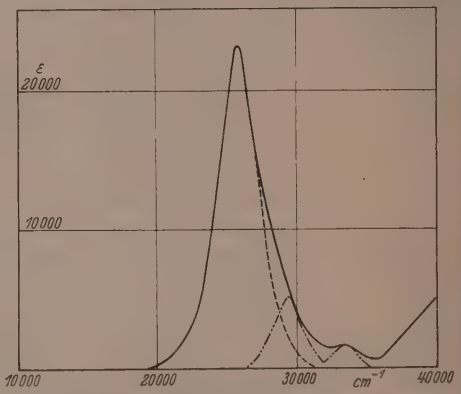


Abb. 8. Absorptionsspektrum des *p*-Nitro-dimethylanilins.

2. Über das Verhalten des zweiten Absorptionsgebietes, dessen Lage bei den Nitrosoderivaten im nahen Ultravioletten bis Gelben sich befindet, läßt sich sagen, daß es außerordentlich leicht Verschiebungen und Veränderungen bei Einführung von verschiedenen *p*-Substituenten unterworfen ist. Bezüglich ihrer Einwirkung auf die Lage des zweiten Absorptionsgebietes *p*-substituierter Nitrosobenzolderivate lassen sich die Substituenten nicht in der gleichen Reihenfolge anordnen wie hinsichtlich ihrer Wirkung auf das erste Absorptionsgebiet; vielmehr verhalten sich die Substituenten wie in gewissen Benzolderivaten, insbesondere den von E. Hertel und M. Schinzel untersuchten *p*-substituierten Anisolen. Auffallend ist die Analogie zwischen der entsprechenden Absorptionsbande des *p*-Nitro-dimethyl-

anilins und dem zweiten Absorptionsmaximum des *p*-Nitroso-dimethylanilins (siehe Abb. 8).

Hinzukommt, daß die zweite Absorptionsbande des *p*-Nitroso-dimethylanilins in saurer Lösung erhalten bleibt und nur eine geringfügige Veränderung erleidet. Der Übergang der Nitrosogruppe in ihr Additionsprodukt mit Wasserstoffionen ändert an ihrer induktiven Wirksamkeit nicht viel, wie auch daraus hervorgeht, daß durch diesen Übergang die Basizität der *p*-ständigen Dimethylaminogruppe nicht wesentlich verändert wird. Auf Grund dieser Befunde kommen wir zu dem Schluß, daß die zweite Absorptionsbande der aromatischen Nitrosoverbindungen dem Benzolkernsystem als Chromophor zuzuordnen ist.

3. Der Chromophor, der Veranlassung zum Auftreten des dritten Absorptionsmaximums im Ultravioletten bei etwa 35000 cm^{-1} gibt, scheint wiederum in der Nitrosogruppe zu suchen sein. Wir glauben dies, weil auch das Absorptionsgebiet hinsichtlich seiner Verschiebung durch die *p*-Substituenten $-N(C_2H_5)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-H$, $-Cl$ sich analog der langwelligen Absorptionsbande verhält. Die Lagen sind jeweils für *p*-Nitroso-diäthylanilin — 39000 cm^{-1}, für *p*-Nitroso-dimethylanilin — 37000 cm^{-1}, für Nitrosobenzol — 35400 cm^{-1} und für *p*-Nitroso-chlorbenzol — 35000 cm^{-1}.

In der Tabelle 1 sind alle für das einzelne Absorptionsgebiet charakteristischen Größen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Absorbens	Absorptionsgebiet 1				Absorptionsgebiet 2				Absorptionsgebiet 3			
	$\nu_{max} \cdot 10^{-3}$	ε_{max}	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-3}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-3}$	$\nu_{max} \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$
p-Nitroso-nitrobenzol	124	58	0·18	14	358	176	63·6	16	?	?	?	?
p-Nitroso-chlorbenzol	132	58	0·18	14	319	146	48·4	15	352	98	41	18
Nitrosobenzol	134	58	0·18	14	326	90	28·1	14	354	98	38	18
p-Nitrosophenol	140	15	0·03	13	?	?	?	?	?	?	?	?
p-Nitroso-dimethylanilin . . .	150	58	0·21	15	232	280	99·6	16	370	98	39	17
p-Nitroso-diäthylanilin . . .	160	58	0·21	15	226	290	108·5	18	390	98	41	18

Dipolmomente.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit Hilfe einer von Dr. H. Hirsch im hiesigen Institut gebauten, nach der Überlagerungsmethode arbeitenden Schwingungsapparatur gemessen, wie sie von E. Hertel und E. Dumont[1]) beschrieben worden ist. Die Auswertung geschah nach dem Verfahren von G. Hedestrand[2]).

In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 2.

Stoff	Molenbruch	Dichte	Dielektrizitätskonstante	$P_E + P_A$	μ
	0·009002 0·004501	0·8750 0·8741	2·408 2·344	36·5	$3{\cdot}08_5$
	0·004495	0·8752	2·306	41·5	1·84
	0·004577 0·002288 0·00716	0·8750 0·8740 0·8762	2·590 2·432 2·755	55	6·76
	0·004523 0·002261	0·8745 0·8738	2·616 2·452	65	7·15
	0·008425	0·8775	2·294	42	0·84

In der Tabelle 3 sind die erhaltenen Werte den aus der Literatur bekannten gegenübergestellt.

Tabelle 3.

Stoff	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
p-Nitro-nitrosobenzol	0·85	—	—	—	—	—
p-Nitroso-chlorbenzol	1·84	—	—	1·80	—	—
Nitrosobenzol	3·085	3·3	—	3·14	3·22	—
p-Nitrosophenol	—	—	—	—	—	(4·72)
p-Nitroso-dimethylanilin . . .	6·76	6·75	6·89	—	—	—
p-Nitroso-diäthylanilin	7·15	—	7·18	—	—	—

(1) Eigene Messungen. (2) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 149. (3) Le Fevre und Smith, J. chem. Soc. London **1932** II, 2239. (4) Hammick, New und Sutton, J. chem. Soc. London **1932** I, 742. (5) Hassel und Naeshagen, Z. physik. Chem. (B) **6** (1930) 441. (6) Cowley und Partington, J. chem. Soc. London **1933**, 1255.

[1]) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139.
[2]) G. Hedestrand, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 428.

Der Wert für *p*-Nitrosophenol ist nur der Vollständigkeit halber angeführt und ist in Hexan gemessen, während alle anderen Dipolmomente in Benzol gemessen wurden. Wir haben auch die an sich schon bekannten Dipolmomente neu bestimmt, um untereinander zu vergleichende Werte zu erhalten. Im übrigen stimmen in allen Fällen unsere Werte mit den Literaturwerten leidlich gut überein.

Bezüglich ihrer elektrischen Ladungsverteilung ordnen sich die Nitrosobenzolderivate in eine Reihe ein, die die gleiche ist wie bei der Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums, wobei das Absorptionsmaximum des Stoffes mit dem größten Dipolmoment am stärksten zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Berechnet man die Dipolmomente der Disubstitutionsprodukte als Summe der Dipolmomente der Monosubstitutionsprodukte, so ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 4.

Monosubstitutionsprodukt addiert	Gefundenes Dipolmoment	Berechnetes Dipolmoment	$\Delta\mu$
O_2N⟨⟩ + ⟨⟩NO	0·85	4·6 − 3·1 = 0·9	~ 0
Cl⟨⟩ + ⟨⟩NO	1·84	1·5 − 3·1 = 1·6	~ 0
$(CH_3)_2N$⟨⟩ + ⟨⟩NO	6·76	1·6 + 3·1 = 4·7	~ 2
$(C_2H_5)_2N$⟨⟩ + ⟨⟩NO	7·15	1·8 + 3·1 = 4·9	$\sim 2{\cdot}3$

Wie man sieht, fügen sich *p*-Nitro-nitrosobenzol und *p*-Chlor-nitrosobenzol der Additivitätsregel, wobei dahingestellt bleiben möge, ob die kleinen Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten reell sind. Im Gegensatz dazu sind die gefundenen Werte der Dipolmomente von *p*-Nitroso-dimethylanilin und *p*-Nitroso-diäthylanilin wesentlich größer als die berechneten, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß bei unserer Berechnung der Winkelung keine Rechnung getragen ist, so daß die streng berechneten Werte sicher noch kleiner ausfallen werden als die hier berechneten.

Die Dipolmomente dieser Verbindungen haben also ein reales Inkrement, das größer ist als 2 bzw. 2·3 *D*. Damit ergibt sich eine Analogie zum *p*-Nitro-dimethylanilin[1]), für das ein Dipolmoment-

[1]) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139. Siehe auch den neubestimmten Wert für *p*-Nitro-dimethylanilin bei E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261.

inkrement $\Delta\mu = 6{\cdot}9 - 5{\cdot}2 = 1{\cdot}7$ D ermittelt worden ist. Basizitäts- und Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen an den Dimethylanilinderivaten haben ergeben, daß durch eine p-ständige Nitrogruppe die Basizität der Dimethylaminogruppe und ihre Additionsfähigkeit gegenüber Methyldonatoren außerordentlich stark herabgesetzt werden, was wir durch die Annahme einer elektrostatischen Deformation der Dimethylaminogruppe deuten. In Analogie hierzu ist zu schließen, daß durch eine p-ständige Nitrosogruppe die Basizität der Dimethylaminogruppe ebenfalls stark herabgesetzt wird, und zwar wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, bis zur völligen Vernichtung der basischen Eigenschaften.

Andererseits hat sich gezeigt, daß durch die Einführung von Gruppen wie $-OH$, $-N(CH_3)_2$ und $-N(C_2H_5)_2$ in die p-Stellung des Nitrosobenzols die Nitrosogruppe basische Eigenschaften erlangt. Sie erfährt also gleichfalls eine Verschiebung ihrer elektrischen Ladungsverteilung. Zur Deutung des Verhaltens von p-Nitroso-dimethylanilin stellen wir uns vor, daß bei gleichzeitiger Einführung einer NO- und einer $N(CH_3)_2$-Gruppe im Benzolkern eine Verlagerung der elektrischen Ladungen in der Weise stattfindet, daß die negativen Ladungen in der Richtung von der Dimethylaminogruppe weg zur Nitrosogruppe hin verschoben wird.

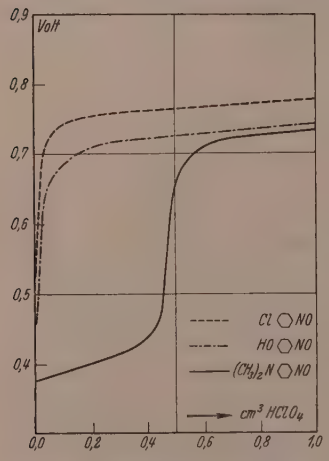


Abb. 9. Titrationskurven von Chlor-nitrosobenzol, Nitrosophenol und p-Nitroso-dimethylanilin mit n-Überchlorsäure in Eisessig.

Basizitätsmessungen.

Bei dem von E. Hertel und J. Dressel[1]) modifizierten Verfahren Halls[2]), Basizitäten zu bestimmen, werden die basischen Körper in wasserfreiem Eisessig gelöst und mit n-Überchlorsäure in Eisessig titriert. In Abb. 9 ist die EMK gemessen in Volt in Abhängigkeit von der cm³-Menge hinzu-

[1]) E. Hertel und J. Dressel, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 178.

[2]) Hall und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 3047 und 3062; **50** (1928) 2367; **52** (1930) 4436.

gegebener n-Überchlorsäure zu Lösungen von einzelnen Nitrosoderivaten aufgetragen.

Es geht daraus hervor, daß das p-Nitroso-dimethylanilin eine sehr starke Base ist, ganz im Gegensatz zum p-Nitro-dimethylanilin[1]), während des p-Nitroso-chlorbenzol überhaupt keine basischen Eigenschaften besitzt und mit der Kurve von reinem Eisessig praktisch zusammenfällt. Das p-Nitrosophenol zeigt zum mindesten, daß es etwas mehr basischen Charakter besitzt als das p-Nitroso-chlorbenzol. Nun ist beim p-Nitrosophenol wieder zu berücksichtigen, daß in einer Lösung nur 20% der Nitrosokomponente wegen der Tautomerie mit Chinonoxim vorhanden ist. Es besteht daher durchaus Grund zur Annahme, daß das p-Nitrosophenol bestimmt stärkere Eigenschaften bei der Titration zeigen würde, wenn es gelänge, das p-Nitrosophenol in reiner Form in Lösung zu erhalten.

Aus diesen Messungen kann man also entnehmen, daß die Nitrosogruppe eine große induktive Wirkung besitzt und infolge dieser durchaus imstande ist, leicht beeinflußbare Gruppen, wie etwa die Dimethylaminogruppe, zu deformieren. Die Nitrosogruppe kann dabei selbst basische Eigenschaften annehmen.

Reaktionsfähigkeitsmessungen durch kathodische Reduktion unterhalb des Wasserstoffabscheidungspotentials.

E. Hertel und A. Lenz[2]) war es gelungen, für die Vorgänge an der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrosokörper ein bestimmtes Maß zu finden, das allen gewöhnlich vorherrschenden Bedingungen Rechnung trug. Die Grundvorstellung war dabei die, daß bei Anlegen einer Spannung, die kleiner ist als die Zersetzungsspannung, an die in eine saure Lösung tauchenden Elektroden sich zunächst atomarer Wasserstoff an der Kathode bildet, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffatomen, Wasserstoffionen und dem Ladungszustand der Kathode einstellt. Durch Diffusion der Wasserstoffatome in die Lösung wird dieses Gleichgewicht gestört, und wir erhalten einen sogenannten Reststrom. Befinden sich außerdem in der Lösung noch Acceptormoleküle, die ihrerseits mit den Wasserstoffatomen zu reagieren vermögen, so werden sie bei der Berührung mit der Kathode deren Oberfläche Wasserstoffatome entreißen können, wodurch das Gleichgewicht erneut ver-

[1]) E. Hertel und J. Dressel, loc. cit. [2]) E. Hertel und A. Lenz, Z. Elektrochem. 45 (1935) 395.

schoben wird. Infolgedessen wird eine weitere Entladung von Wasserstoffionen an der Kathode stattfinden, die die Stromstärke erhöht. In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, mit der die Acceptormoleküle an die Elektrode gelangen, von der Reaktionsfähigkeit dieser Acceptormoleküle, dem Ladungszustand der Elektrode und der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung bildet sich ein stationärer Zustand aus.

Hält man alle Bedingungen konstant und variiert nur den Acceptor, so ist die stationäre Stromstärke ein Maß für die Reaktionsempfindlichkeit der funktionellen Gruppe gegenüber Wasserstoffatomen. Nimmt man als Acceptor Nitrosobenzolderivate und läßt die *p*-Stellung die Reihe der Substituenten durchlaufen, so stellen die stationären Stromstärken ein Maß für die induktive Wirkung der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe dar.

E. Hertel und A. Lenz waren in erster Näherung zu einer Formel gelangt:

$$i = q \cdot F \cdot K \cdot c_A \cdot (1 - e^{-(\varepsilon - \varepsilon_0) F/RT}) + K' \cdot c_A (\varepsilon - \varepsilon_0),$$

wobei $$K = K'' \cdot e^{-A/RT} \cdot D(1 + \alpha t)$$

ist, die einen befriedigenden Verlauf der gemessenen Stromstärke-Kathodenpotentialkurven wiedergibt. Die Frage nach der Aktivierungswärme konnte aber mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit deswegen nicht eindeutig gelöst werden, weil der Temperaturkoeffizient der Diffusion so groß war, daß man die Temperaturabhängigkeit im wesentlichen auf die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsvermögens zurückführen konnte.

Wir wählten daher einen anderen Weg, die Frage zu beantworten, ob die Reaktion der Nitrosobenzolderivate mit atomarem Wasserstoff eine Aktivierungswärme hat. Und zwar ermittelten wir, ob durch die Einwirkung von Licht, das von den Nitrosobenzolmolekülen absorbiert wird, die Reaktion beschleunigt werden kann. Ist dies der Fall, so beweist das, daß im Dunkeln nicht alle an die Kathode gelangenden Acceptormoleküle daselbst zur Reaktion gelangen und daß die Zahl der reaktionsfähigen Moleküle durch die Lichtabsorption vergrößert wird.

Versuchsanordnung. Die Elektrolyse wurde in einem zylindrischen Glasgefäß von 150 cm³ Inhalt durchgeführt, dessen Boden aus einer angeschmolzenen, planparallel-geschliffenen Glasplatte bestand. Das Gefäß befand sich in einem Wasserthermostaten, der das

Gefäß vollkommen im Dunkeln ließ und lediglich unterhalb des Reduktionsgefäßes ein Fenster besaß, durch welches Licht eingestrahlt werden konnte. Die Temperatur im Thermostaten konnte innerhalb von $^1/_{20}^\circ$ C konstant gehalten werden.

Anoden- und Kathodenraum waren in der Weise voneinander getrennt, daß der Anodenraum in Form eines kleinen Glasrohres von 10 mm Durchmesser und 70 mm Höhe, welches unten durch ein angeschmolzenes Sinterglasdiaphragma gegen die Lösung abgeschlossen war, in das Reduktionsgefäß hineinhing (Abb. 10).

Um zu vermeiden, daß die anodischen Elektrolysenprodukte sich anreicherten und infolgedessen durch das Diaphragma in den Kathodenraum hineindiffundierten, wurde dafür gesorgt, daß sich im Anodenraum immer frischer Elektrolyt befand. Das wurde dadurch erreicht, daß während der Elektrolyse durch ein bis auf den Boden des Anodengefäßes reichendes Kapillarrohr ständig frischer Elektrolyt eingeleitet wurde, der sich im Anodengefäß von unten nach oben bewegte und von oben her abgesaugt wurde, so daß das Niveau des Elektrolyten im Anodenraum ständig etwas tiefer lag als im Kathodenraum. Infolge hydrostatischer Druckdifferenz konnte also nur ein Übergang vom Kathodenraum in den Anodenraum stattfinden, während ein Gelangen von Anodenprodukten in den Kathodenraum völlig ausgeschlossen war.

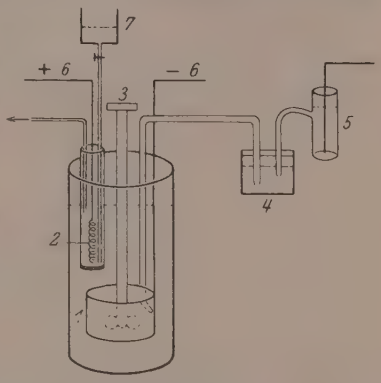


Abb. 10. Anordnung in der elektrolytischen Zelle.
1 Kathode. *2* Anode. *3* Rührer. *4* Zwischengefäß. *5* $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode. *6* Stromzuleitungen. *7* Niveaugefäß.

Als Kathode diente ein Platinzylinder mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 30 mm. Dieser Platinzylinder lag fest an der Wand des Reduktionsgefäßes an. Als Anode diente eine Platinspirale. Als Rührer verwandten wir einen zweiflügeligen Glasrührer, der direkt mit einem Tachometer verbunden war, so daß man alle Rührgeschwindigkeiten bequem verfolgen konnte. Es wurde in allen Fällen mit einer Rührgeschwindigkeit von 600 Umdrehungen pro Minute gearbeitet.

Zur Messung des Kathodenpotentials diente die von Le Blanc[1]) und R. Russ[2]) entwickelte Versuchsanordnung. Ein Heber, dessen umgebogene Verjüngung direkt an den Platinzylinder stieß, diente als Stromschlüssel zur $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode. Das Kathodenpotential wurde mit Hilfe der Poggendorffschen Kompensationsschaltung durch ein Nadir-Präzisionsnullinstrument von einer Empfindlichkeit von 10^{-7} A gemessen. Die Stromstärke wurde mit einem Milliamperemeter von einem Meßbereich von 1 bis 150 mA und einer Stromempfindlichkeit von 1 mA gemessen. Die Spannung wurde mit einem Mavometer von Gossen gemessen, so daß Korrekturen wegen des nur bei der Messung bzw. Ablesung eingeschalteten Voltmeters bei den Stromstärkewerten fortfielen (Abb. 11).

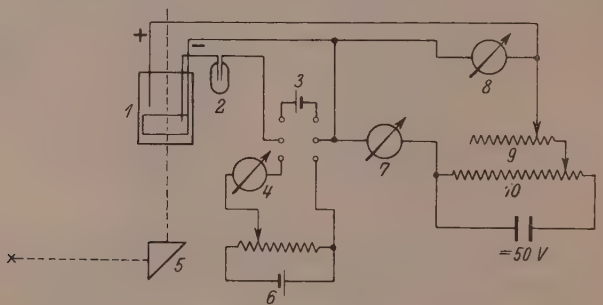


Abb. 11. Schaltschema.

1 elektrolytische Zelle. *2* Kalomelelektrode. *3* Weston-Element. *4* Nullinstrument. *5* Prisma. *6* Akkumulator 2 Volt. *7* Amperemeter 1 bis 150 mA. *8* Voltmeter (Mavometer). *9* Widerstand 10 Ohm. *10* Widerstand 27 Ohm.

Zur Ermittlung des photochemischen Effektes diente eine Wolframpunktlichtlampe als Lichtquelle. Die von dieser punktförmigen Lichtquelle ausgehenden Strahlen wurden durch eine Konvexlinse gesammelt und durch eine zweite Linse so ausgerichtet, daß der Lichtstrahl schwach divergierend in das Reaktionsgefäß einfiel.

Zunächst war versucht worden, mit Kupferelektroden zu arbeiten, die man durch Verkupferung der Platinelektroden sehr schön blank erhalten konnte. Es zeigte sich aber bald, daß die Stromausbeute, die wir mit Hilfe einer Stromstärke-Zeit-Funktion ermittelten, 200% betrug. Wir versuchten daher festzustellen, ob durch Oxydation des

[1]) Le Blanc, Z. physik. Chem. **12** (1893) 333. [2]) R. Russ, Z. physik. Chem. **44** (1903) 660.

Kupfers an der Elektrode die überschüssigen Prozente geliefert würden. Mit folgendem Versuch gelang es uns, diese Frage zu klären. Wir tauchten ein Kupferblech in eine schwach saure Lösung des Nitroso-chlorbenzols; nach kurzer Zeit war das Kupfer von den sehr reaktionsfähigen Nitrosobenzolmolekülen angegriffen worden und in Lösung gegangen. In der Lösung konnte das Kupfer durch die blaue Färbung seines Ammoniakkomplexes nachgewiesen werden. Da ein anderer Dauerversuch zeigte, daß eine saure alkoholische Lösung von Nitrosobenzolderivaten durch Platin keine Veränderung erfährt, wählten wir von nun an immer blankes Platin als Kathode.

Als Standardlösemittel diente in allen Fällen eine Mischung von 70% Alkohol, 24% H_2O und 6% konzentrierter Schwefelsäure.

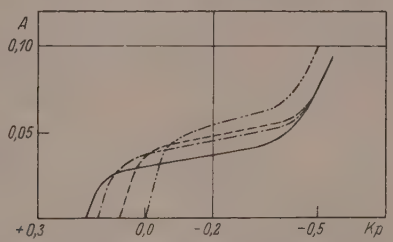


Abb. 12. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— *p*-Nitrosonitrobenzol; *2* –·–·– *p*-Chlornitrosobenzol;
3 – – – – Nitrosobenzol und *4* –··–··– *p*-Nitroso-dimethylanilin.

In der Abb. 12 sind die Kurven der einzelnen Nitrosoderivate mit dem Kathodenpotential bezogen auf die $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode als Abszisse und der Stromstärke als Ordinate in ein Koordinatensystem eingetragen. Aus dieser Abbildung kann man entnehmen, daß die Reaktionsfähigkeit, die bei Konstanthalten aller Bedingungen ein Maß in der stationären Stromstärke gefunden hatte, beim *p*-Nitroso-dimethylanilin am größten ist, über das Nitrosobenzol und das Nitroso-chlorbenzol zum Nitro-nitrosobenzol absinkt. Der Einfluß der *p*-ständigen Substituenten auf die Reaktivität der Nitrosogruppe ist vollkommen analog dem Einfluß derselben Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einer *p*-ständigen Dimethylaminogruppe gegenüber Methyldonatoren.

Bezüglich der bei der Reduktion der Nitrosokörper unter gleichen Bedingungen auftretenden Stromstärken finden sich keine prinzipiellen Unterschiede, wenn man die Platinelektroden verkupfert,

jedoch zeigt sich an Platinelektroden ein unterschiedliches Verhalten der ε_0-Werte für die verschiedenen Nitrosokörper, das sich bei Verwendung von verkupferten Elektroden nicht findet[1]). Bemerkenswerterweise erfordert die Reduktion des *p*-Nitroso-dimethylanilins an Platinkathoden den negativsten Wert für ε_0. In der Reihenfolge über das Nitrosobenzol und das Nitroso-chlorbenzol zum Nitronitrosobenzol geht das ε_0 zu positiveren Werten über. Zur Deutung dieses Verhaltens ist vielleicht anzunehmen, daß eine Nitrosogruppe von einer Platinelektrode nur dann Wasserstoffatome wegnehmen kann, wenn sie eine durch den Ladungszustand der Elektrode bedingte Polarität besitzt. Da das Gruppenmoment der Nitrosogruppe von der Dimethylaminogruppe zur Nitrosogruppe abnimmt (siehe S. 323), wäre zu schließen, daß die Polarisation der Wasserstoffatome um so größer sein muß, je größer die Polarität der Nitrosogruppe ist. Während eine Kupferelektrode auf derartige Polaritätserscheinungen der Nitrosogruppe nicht anspricht, scheinen sie gerade an der Platinelektrode eine Bedeutung zu haben.

Gleichzeitig finden wir auch bei der Gegenüberstellung der Stromstärke-Kathodenpotentialkurven für die einzelnen Nitrosoderivate einen neuen Beweis für das Verlustiggehen der basischen Eigenschaften der Dimethylaminogruppe im *p*-Nitroso-dimethylanilin. Würde die Dimethylaminogruppe in *p*-Stellung zur Nitrosogruppe ihre basischen Eigenschaften nicht verlieren, so müßte sie in saurer Lösung Wasserstoffionen anlagern und dann ihren hohen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit einer *p*-ständigen Acceptorgruppe einbüßen. Die Basizitätsmessungen und die Stromstärke-Kathodenpotentialmessungen zeigen also in diesem Punkte sehr gut übereinstimmende Ergebnisse.

Lassen wir Licht der Wolframpunktlichtlampe in das Reaktionsgefäß einstrahlen, so erhalten wir eine Erhöhung der Stromstärke-Kathodenpotentialkurven. In den Abb. 13, 14, 15 und 16 sind die Kurven für die einzelnen Nitrosoderivate eingezeichnet, wobei die ausgezogene Kurve die im Dunkeln gemachte Aufnahme bedeutet, während die gestrichelt gezeichnete jeweils diejenige darstellt, die unter Einstrahlen von Licht vorgenommen wurde. Die Erhöhung der Stromstärke durch Lichtabsorption ist also darauf zurückzuführen, daß durch Einstrahlen von Licht die Zahl der reaktionsfähigen Mole-

[1]) Siehe E. Hertel und A. Lenz, loc. cit.

küle erhöht wird. Der Einfluß des Lichtes auf die vier Nitrosoderivate ist allerdings nicht immer der gleiche.

Das von der Wolframpunktlichtlampe ausgesandte Licht durchläuft die Glassysteme der optischen Einrichtung und eine Wasser-

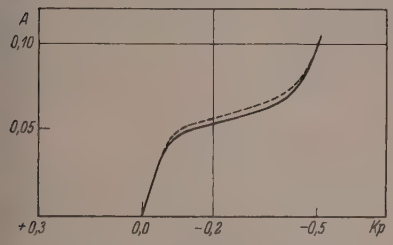


Abb. 13. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— *p*-Nitroso-dimethylanilin im Dunkeln und
2 – – – – *p*-Nitroso-dimethylanilin bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30°$ C).

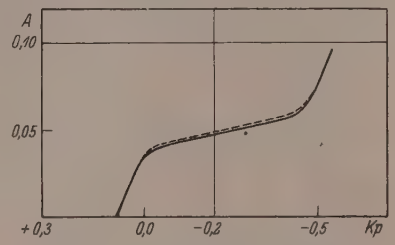


Abb. 14. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— Nitrosobenzol im Dunkeln und
2 – – – – Nitrosobenzol bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30°$ C).

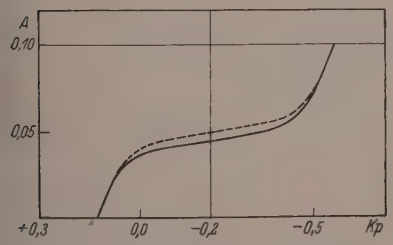


Abb. 15. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— *p*-Nitroso-chlorbenzol im Dunkeln und
2 – – – – *p*-Nitroso-chlorbenzol bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30°$ C.)

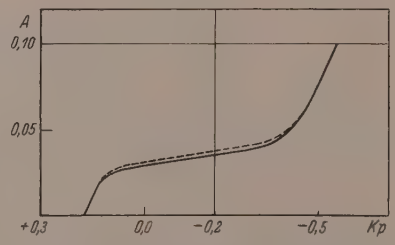


Abb. 16. Stromstärke-Kathodenpotentialkurven.
1 ——— *p*-Nitro-nitrosobenzol im Dunkeln und
2 – – – – *p*-Nitro-nitrosobenzol bei Belichtung
($c = n/200$; $t = 30°$ C).

schicht im Thermostaten. Das in das Reaktionssystem eintretende Licht erfährt im Wellenbereich von 3800 bis 7000 Å keine nennenswerte Schwächung durch Absorption.

Das *p*-Nitroso-dimethylanilin zeigt in saurer Lösung kein Absorptionsvermögen für langwelliges Licht. Für die Erhöhung seiner

Reaktionsfähigkeit muß also die zweite Absorptionsbande im Wellenzahlbereich von 20000 bis 30000 cm^{-1} verantwortlich gemacht werden. Beim Nitrosobenzol absorbiert die langwellige Bande im Wellenzahlbereich von 10000 bis 16000 cm^{-1} die aktinische Strahlung, das gleiche gilt für das Chlornitrosobenzol. Dagegen ist die langwellige Absorptionsbande des *p*-Nitro-nitrosobenzols soweit ins ultrarote Spektralbereich verschoben, daß die von ihr zu absorbierende aktinische Strahlung durch die Wasserschicht des Thermostaten eine merkliche Schwächung erfahren hat.

Daß es sich bei den Lichteffekten um die Wirkung von Licht handelt, das vom gelösten Nitrosobenzolderivat absorbiert wird, geht daraus hervor, daß Licht, das vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß eine 30 mm dicke Schicht von einer so konzentrierten Lösung von Dimethylamino-nitrosobenzol passiert hatte, daß alles absorbierbare Licht absorbiert wurde, keinen Einfluß auf die Stromstärke hatte.

Sicher steht bei allen Nitrosoderivaten ein endlicher Wert für die Aktivierungswärme bei der Reaktion der Nitrosogruppe mit atomarem Wasserstoff.

Der elektrochemische Reduktionsmechanismus.

Experimentelle Befunde.

Folgende Experimente kann man zur Klärung des Reduktionsmechanismus bei Bedingungen, unter denen wir arbeiteten, heranziehen.

1. Bei Elektrolysen von Chlornitrosobenzol und Nitroso-nitrobenzol schlägt nach genügend langem Stromdurchgang die Farbe von grün nach gelb um, und bald danach fällt im Falle des Chlornitrosobenzols ein schwach gelb gefärbter Stoff, im Falle des Nitronitrosobenzols ein rötlich gefärbter Körper aus. Filtriert man den ausgefallenen Körper ab, kristallisiert in Benzol um und bestimmt den Schmelzpunkt, so identifiziert man im ersten Falle *p,p'*-Dichlorazoxybenzol (Fp. = 154·5° C), im zweiten *p,p'*-Dinitro-azoxybenzol (Fp. = 192° C).

Eine Wägung der Menge ausgefallenen Azoxybenzols ergab, daß 66% der bei einem vollständigen Umsatz zu erwartenden Menge Azoxybenzol ausgefallen war. Da aber ein Teil des gebildeten Azoxybenzols in Lösung verblieben war, wurde in einem neuen Versuch eine mit Azoxybenzol gesättigte alkoholische Lösung von Chlor-

nitrosobenzol nach den üblichen Bedingungen elektrolysiert. Bestimmte man dann die Menge des ausgefallenen Azoxybenzols quantitativ, so erhielt man bei allen Messungen eine Stoffausbeute von 99% bzw. 100% bzw. 98% an Azoxybenzol, also einen praktisch vollständig verlaufenden Umsatz. Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrosobenzolderivaten erhält man immer eine 100%ige Ausbeute der entsprechenden Azoxybenzole in reiner Form.

2. Es war schon früher bekannt[1]), daß die Reaktion zwischen Chlornitrosobenzol und *p*-Chlorphenylhydroxylamin im Sinne der Gleichung

$$Cl\langle\rangle NHOH + ON\langle\rangle Cl = Cl\langle\rangle N=N\langle\rangle Cl + H_2O$$
$$O$$

quantitativ und ohne Nebenreaktionen verläuft. Wir bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Reaktion. Wir wählten dazu eine spektroskopische Methode, die darin bestand, das Verschwinden der für die Nitrosogruppe charakteristischen langwelligen Bande als Maß für die Abnahme der Chlornitrosobenzolkonzentration und damit für das Fortschreiten der Reaktion anzusehen. Die Aufnahmen wurden im Spektrographen für Chemiker von Zeiß gemacht. Als Platten dienten Agfa-Infrarot-Platten 700 und 750 mμ. Zunächst wurde eine Eichreihe auf der Platte aufgenommen, indem die Absorption einer $^1/_{400}$ norm. *p*-Nitroso-chlorbenzol-Lösung von Alkohol im Balyrohr bei arithmetischer Progression der Schichtdicke photographiert wurde.

Die Auswertung geschah mit einem Spektrallinienphotometer von Zeiß. Es wurde jeweils die Schwärzung der Eichreihe und der Reaktionsreihe bei verschiedenen Wellenlängen aus dem interessierenden Bereich bestimmt. Aus der Schichtdicke und der Konzentration der Eichreihe wurde ein Produkt gebildet, dem wir einen aus der Photometrierung gewonnenen Wert für die Schwärzung zuordneten. Dann wurde diejenige Aufnahme aus der Reaktionsreihe ausgewählt, die die gleiche Schwärzung zeigte, und schließlich die zur Zeit t herrschende Konzentration aus der bekannten Schichtdicke der Reaktionsreihe und dem aus Konzentration und Schichtdicke gebildeten Produkt der Eichreihe ermittelt. In der Tabelle 5 sind

[1]) E. Bamberger und Ed. Renauld, Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897) 2278.

die entsprechenden Werte zur Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstante eingetragen.

Tabelle 5. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in neutraler alkoholischer Lösung.

Zeit in Minuten	Die zur Zeit t herrschende Nitrosochlorbenzolkonz.	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
0:00	0·2500	
0:59	0·2375	0·214
5:04	0·1875	0·253
6:47	0·1750	0·22
8:25	0·1650	0·243
9:49	0·1625	0·22
12:18	0·1500	0·217
13:58	0·1375	0·234
16:56	0·1250	0·235

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen p-Chlor-nitrosobenzol und p-Chlor-phenylhydroxylamin beträgt also im Mittel 0·23. Gegen Ende der Bestimmung fällt anscheinend die Geschwindigkeitskonstante ab, was aber darauf zurückzuführen ist, daß bei diesen Konzentrationsverhältnissen p,p'-Dichlor-azoxybenzol ausfällt, damit die eingestrahlte Lichtintensität schwächt und die Bestimmung der Konstanten mit Fehlern behaftet.

Da wir ja immer in saurer Lösung bei den Elektrolysen gearbeitet hatten, untersuchten wir, welchen Einfluß die Wasserstoffionenkonzentration auf die Geschwindigkeitskonstante nimmt.

Tabelle 6. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei alkoholischen Lösungen mit $p_H = 2$ und $p_H = 1$.

p_H	Zeit in Minuten	Die zur Zeit t herrschende Nitrosochlorbenzolkonz.	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
2	0	0·2500	
	0:58	0·1625	2·160
	2:07	0·1250	1·91
	3:14	0·1000	1·88
1	0	0·2500	
	1:02	0·1200	4·33

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten verstehen sich bezogen auf einen Umsatz in einer normalen Lösung (Mol/Liter).

Man sieht sofort, daß der katalytische Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$Cl\langle\rangle NHOH + ON\langle\rangle Cl = Cl\langle\rangle N{=}O = N\langle\rangle Cl + H_2O$$

sehr groß ist. Also reagieren unter den bei unseren Versuchen über die elektrochemische Reduktion von Nitrosokörpern herrschenden Bedingungen (Temperatur und Acidität) Phenylhydroxylaminderivate selbst in außerordentlich kleiner Konzentration mit Nitrosobenzolderivaten praktisch momentan.

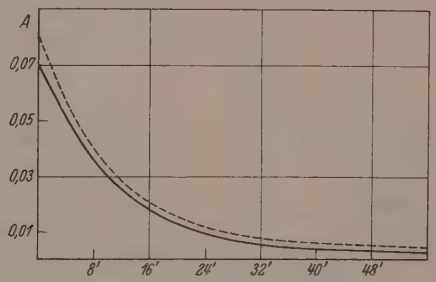


Abb. 17. Stromstärke-Zeitkurven.
1 ——— *p*-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·246;
2 – – – – bei Kathodenpotential = 0·390 Volt.

Eine Umlagerung des *p*-Chlorphenylhydroxylamins in *o*-Aminochlorphenol ist hier weder in neutraler noch in saurer Lösung zu erwarten, da nach Wohl [1]) sowie Bamberger und Riesing [2]) die Umlagerung von Phenylhydroxylamin in Aminophenol bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung wässeriger bzw. alkoholischer Schwefelsäure mehrere Wochen dauert.

3. Nimmt man im Verlauf einer Elektrolyse unter Konstanthalten eines Kathodenpotentials, das unterhalb der Zersetzungsspannung liegt, die Stromstärke als Funktion der Zeit in einem Diagramm auf, so erhält man eine Kurve, die den Eindruck einer logarithmischen Kurve macht. In Abb. 17 sind zwei solcher Kurven dargestellt, die vom *p*-Nitroso-chlorbenzol bei einem Kathodenpotential von 0·246 Volt und einem von 0·390 Volt aufgenommen worden sind

[1]) A. Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. **27** (1894) 1434. [2]) E. Bamberger und Riesing, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 249.

(bezogen auf $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode). Eine logarithmische Kurve ist auch zu erwarten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration der Nitrosokörper abnimmt und andererseits durch den Stoß der Nitrosoderivate auf die mit Wasserstoffatomen beladene Wand eine unimolekulare Reaktion vorgetäuscht wird. Trägt man den Logarithmus der Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man jeweils eine Kurve, die bis zu einem Umsatz von 83% geradlinig verläuft (siehe Abb. 18 und 19). Von da ab erhalten wir allerdings einen Verlauf, der sich asymptotisch einem Grenzwert nähert (in den Abb. 18 und 19 gestrichelt gezeichnet). Dieser Grenzwert entspricht der Stromstärke beim Durchgehen des Reststromes, den man bei Anlegen einer entsprechenden Spannung an die Lösung ohne Acceptor erhält. Wir erklären daher die Abweichung von der Geradlinigkeit der logarithmischen Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit damit, daß nach etwa 80%igem Umsatz die *p*-Nitroso-chlorbenzolkonzentration soweit gesunken ist, daß in der Zeiteinheit nicht mehr genügend *p*-Nitroso-chlorbenzolmoleküle an die Kathode gelangen und bereits eine merkliche Diffusion der Wasserstoffatome von der Wand aus in die Lösung stattfindet, die für das Auftreten des Reststromes verantwortlich zu machen ist und die bei höheren Werten für das Kathodenpotential besonders groß wird (siehe Abb. 19). Um den Verlauf desjenigen Anteils der Stromstärke-

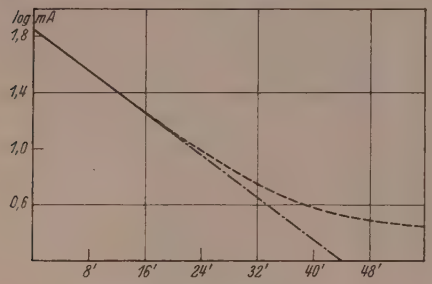


Abb. 18. Funktion: $\log i/t$.
1 ——— *p*-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·246.
2 – – – – Einfluß des Reststromes.
3 —·—·— Korrektion.

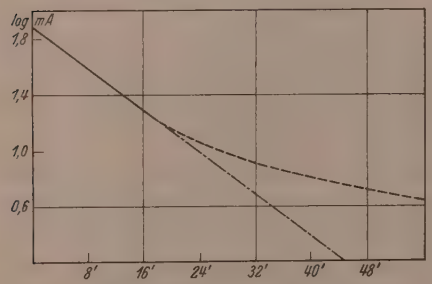


Abb. 19. Funktion: $\log i/t$.
1 · —— *p*-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·390,
2 – – – – Einfluß des Reststromes und
3 —·—·— Korrektion.

Zeit-Funktion zu erfassen, der auf die depolarisierende Wirkung der Nitrosobenzolmoleküle zurückzuführen ist, wurde die anfangs geradlinig verlaufende Kurve weiter als Gerade ausgezogen, auf Stromstärken umgerechnet und in ein Diagramm eingetragen, in welchem die Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist (Abb. 20). Nachdem eine solche Kurve den wahren Verlauf einer Elektrolyse aromatischer Nitrosokörper unter Elimination des Einflusses des Reststromes zeigt, kann man sagen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion gemessen durch die Stromstärke des Depolarisationsstromes bei konstantem Kathodenpotential direkt der herrschenden Konzentration gelöster Nitrosokörper proportional ist.

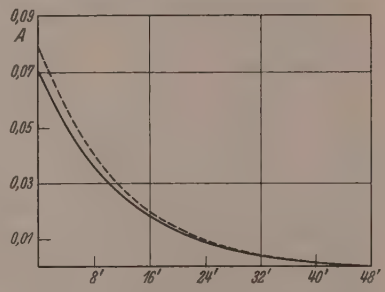


Abb. 20. Korrigierte Stromstärke-Zeitkurve.

1 *p*-Chlornitrosobenzol bei Kathodenpotential = 0·246 und

2 – – – – bei Kathodenpotential = 0·390.

4. Bildet man das Flächenintegral der Kurve des Diagramms 20, so erhält man die Elektrizitätsmenge, die zur Reduktion von einem Mol Nitroso-chlorbenzol erforderlich ist. Zur Überführung eines Mols Nitroso-chlorbenzol in die äquivalente Menge Dichlor-azoxybenzol ($^1/_2$ Mol) bedarf es eines Reduktionsäquivalents. Würde das Reduktionsäquivalent ausschließlich als elektrochemisches Äquivalent geliefert werden, so wären zur Reduktion eines Mols Nitroso-chlorbenzol 96500 Coulomb erforderlich.

Das auf ein Mol Nitroso-chlorbenzol umgerechnete Flächenintegral der korrigierten Stromstärke-Zeit-Kurve (Abb. 20, Kathodenpotential = 0·246) ist aber kleiner als eine Äquivalentladung, nämlich es genügen nur 0·80 Stromäquivalente, um 1 Stoffäquivalent Nitroso-chlorbenzol umzusetzen. Beim Kathodenpotential = 0·390 ergibt das Flächenintegral der Kurve das Verhältnis von 0·91 Stromäquivalente zu 1·0 Stoffäquivalent. Dieses größere Verhältnis beim Kathodenpotential = 0·390 kommt dadurch zustande, daß wir uns bei der Aufnahme der Kurve aus Abb. 20 schon sehr nahe am Abscheidungspotential des Wasserstoffs befinden. Obwohl diese Versuche sehr oft wiederholt wurden, wobei besonders auf eine gute Umspülung der

Anode geachtet wurde, um peinlichst eine Diffusion eventuell entstandener Oxydationsprodukte in den Kathodenraum zu vermeiden, kamen wir immer wieder zu demselben Ergebnis, daß die Strommenge nach einem ungefähr 40 Minuten langem Umsatz 81% des theoretisch zu erwartenden Wertes betrug. Wir hatten auch noch an Stelle des Amperemeters ein *Cu*-Coulombmeter eingeschaltet, ohne irgend etwas anderes zu erfahren. Die elektroreduktive Überführung von *p*-Nitroso-chlorbenzol in *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol liefert eine Stromausbeute von 125%.

5. Da wir mit einer *Pt*-Elektrode arbeiteten, die nicht durch ionoides In-Lösung-gehen reduzierend wirken konnte, lag die Vermutung nahe, daß die nicht elektrochemisch gelieferten Reduktionsäquivalente, auf die der Überschuß der Stromausbeute über 100% zurückzuführen ist, durch eine oxydative Veränderung des Lösungsmittels bedingt sind. Wir nahmen an, daß sich Aldehyd gebildet hätte. Die bekannte Reaktion auf Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure war hier nicht zu verwenden, besonders, da es uns auf eine quantitative Bestimmung des entstandenen Oxydationsproduktes ankam. Der benutzte Alkohol erwies sich im Blindversuch immer als störend. Wir wählten daher die quantitative Aldehydbestimmungsmethode von M. Ripper[1]), die von O. v. Fürth und D. Charnas[2]) auf ihre Genauigkeit untersucht worden war. Man versetzt die Lösung, in der der Aldehyd erwartet wird, mit einer bestimmten Bisulfitmenge, die vom Aldehyd angelagert wird. Der Überschuß wird dann mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung zurücktitriert. Obwohl bei den maximal zu erwartenden Aldehydmengen und den vorliegenden Verdünnungen diese Methode nach O. v. Fürth und D. Charnas nur noch eine beschränkte Genauigkeit besitzt (etwa 80%), so verblieben wir doch bei ihr, da sich bei allen anderen Methoden immer wieder irgendwelche Störungen zeigten. Wir gingen dabei folgendermaßen vor. Die nach der Elektrolyse abgesaugte Lösung wurde mit reinem destilliertem Wasser auf 250 cm³ verdünnt, wobei die allergrößte Menge des entstandenen und in Lösung verbliebenen Azoxybenzols ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat mit 5 cm³ einer eingestellten $^1/_{10}$ norm. $NaHSO_3$-Lösung versetzt. Nach 3- bis 4stündigem Stehen wurde mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung zurücktitriert. Es ergaben

[1]) M. Ripper, Mh. Chem. **21** (1900) 1079. [2]) O. v. Fürth und D. Charnas, Biochem. Z. **26** (1910) 207.

sich dabei in drei Meßreihen folgende Werte für die Menge des angelagerten Bisulfits: 1. 0·9 cm³, 2. 1·0 cm³ und 3. 1·1 cm³.

In einem Blindversuch mit unserer Standardlösung, in welcher zunächst Azoxybenzol warm gelöst worden war und mit Wasser auf 250 cm³ aufgefüllt wurde, wobei fast alles Azoxybenzol wieder ausfiel, das wir abfiltrierten, versetzten wir diese Lösung mit 5 cm³ der $NaHSO_3$-Lösung und titrierten dann nach 3- bis 4stündigem Stehen zurück. Es zeigte sich, daß das noch in sehr geringen Mengen in Lösung gebliebene Azoxybenzol 0·3 cm³ $NaHSO_3$ zu addieren imstande war. Zieht man diese 0·3 cm³ von den erhaltenen 0·9 bzw. 1·0 bzw. 1·1 cm³ ab und berechnet daraus die entstandene Aldehydmenge, so ergibt sich für 1. 0·0007 g, 2. 0·0008 g und 3. 0·0009 g Acetaldehyd. Der Mittelwert entspräche dann etwa 40% der zu erwartenden maximalen Aldehydmenge. Es geht also eindeutig aus diesen Versuchen hervor, daß die nicht elektrochemischen Reduktionsäquivalente durch Oxydation des Lösungsmittels geliefert werden. 40% treten in Form eines Stoffes auf (Acetaldehyd), der Bisulfit zu binden vermag. Die noch fehlenden Reduktionsäquivalente könnten ebenfalls vom Lösungsmittel durch Übergang in ein anderes Reaktionsprodukt (etwa zweiwertiger Alkohol) geliefert werden, das Bisulfit nicht zu binden vermag. Das Lösungsmittel beteiligt sich an der Reaktion durch Lieferung von Reduktionsäquivalenten.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Deutet man aus diesen Experimenten den Reduktionsmechanismus, so kommt man etwa zu folgendem Bild, das mit allen experimentell gewonnenen Tatsachen im Einklang steht.

Durch das konstant gehaltene Kathodenpotential wird der Ladungszustand und damit die Wasserstoffatomkonzentration auf der Kathode praktisch konstant gehalten. Infolge der Rührung und der Diffusion ist die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Kathode auftreffenden Nitrosobenzolmoleküle proportional der Konzentration im Innern der Lösung. Der Primärvorgang an der Kathode besteht in der Aufnahme eines Wasserstoffatoms seitens der Nitrosogruppe. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges, der als pseudomonomolekulare Reaktion verläuft, ist bestimmend für die Geschwindigkeit der ganzen Reaktion. Durch die Addition eines Wasserstoffatoms, dessen Ersatz die Entladung eines Wasserstoffions, also die Inanspruchnahme einer elektrischen Elementarladung erfordert, wird zunächst ein Radikal

gebildet, das sich durch Aufnahme eines weiteren Wasserstoffatoms zum Phenylhydroxylamin stabilisiert. Bietet sich innerhalb der Verweilzeit des Radikals an der Kathode Gelegenheit zur Aufnahme eines zweiten Wasserstoffatoms von der Kathodenoberfläche, so bildet sich das Phenylhydroxylamin ohne Inanspruchnahme des Lösungsmittels unter Beanspruchung einer elektrischen Elementarladung. Reagiert das primär gebildete Radikal nicht während seiner Verweilzeit an der Kathode mit einem zweiten Wasserstoffatom, so gelangt es als Radikal in das Innere der Lösung und greift dort Lösungsmittelmoleküle oxydierend an.

Durch Abgabe eines Wasserstoffatoms wird ein angegriffenes Lösungsmittelmolekül selbst zum Radikal, das im Lauf der Zeit etwa durch Reaktion mit einem zweiten Radikal zum Oxydationsprodukt des Lösungsmittels wird.

Als eine dritte nebenherlaufende Sekundärreaktion besteht die Möglichkeit, daß zwei durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms an die Nitrosogruppe gebildeten Radikale zusammentreffen und unter Dimerisation ein Azoxybenzol liefern.

Die in den beiden zuerst genannten Sekundärreaktionen entstandenen Phenylhydroxylamine reagieren schließlich noch tertiär mit Nitrosobenzolmolekülen unter Kondensation zu Azoxybenzol, wobei diese Reaktion eine große Beschleunigung durch die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen erfährt.

Zwischen den einzelnen Arten der Sekundärvorgänge, die die Reaktionsmöglichkeiten des Radikals erfassen, besteht eine statistische Wahrscheinlichkeit, die von den äußeren Bedingungen, wie etwa dem eingestellten Kathodenpotential, der Temperatur, der Diffusion der Rührgeschwindigkeit usw. abhängt. Wir kommen also zu folgendem Schema für den Reaktionsmechanismus:

1. $Cl\langle\bigcirc\rangle NO + H = Cl\langle\bigcirc\rangle NOH.$
1*. $H^+ + \ominus = H$ [1]).
2a. $Cl\langle\bigcirc\rangle NOH + H = Cl\langle\bigcirc\rangle NHOH.$
2a*. $H^+ + \ominus = H.$
2b. $Cl\langle\bigcirc\rangle NOH + \text{Molekül}_{\text{Lös.}} = Cl\langle\bigcirc\rangle NHOH + R_{\text{Lös.}}.$
2b*. $2\,R_{\text{Lös.}}$ stabilisieren sich zu einem $\text{Molekül}_{\text{oxyd.}}$.

[1]) Die mit * versehenen Reaktionen bedeuten Nachfolgereaktionen.

2c. $Cl\langle\rangle NOH + HON\langle\rangle Cl = Cl\langle\rangle N=N\langle\rangle Cl + H_2O.$

O

3. $Cl\langle\rangle NHOH + ON\langle\rangle Cl = Cl\langle\rangle N=N\langle\rangle Cl + H_2O.$

O

Unabhängig von dem Weg, über den die Reduktion läuft [(2a) bzw. (2b) bzw. (2c)], erhalten wir quantitative Bildung von $^1/_2$ Mol Azoxybenzol aus einem Mol Nitrosobenzol. Würde die Reaktion nur über die Sekundärrektion (2a) verlaufen, so würde die Reduktion von einem Mol Nitrosobenzol 1 elektrochemisches Äquivalent erfordern, die Stromausbeute wäre 100%. Das gleiche gilt, wenn wir annehmen würden, daß die Reaktion nur über die Sekundärreaktion (2c) gehen würde. Würde dagegen die Reaktion nur über den Sekundärvorgang (2b) verlaufen, so würde zur Reduktion von 1 Mol Nitrosobenzol $^1/_2$ elektrochemisches Äquivalent ausreichen, die Stromausbeute wäre dann 200%. In allen drei Fällen ist die Stromausbeute bezogen auf die Verhältnisse:

1. Ein elektrochemisches Äquivalent liefert ein Reduktionsäquivalent.
2. Ein Reduktionsäquivalent + 1 Mol Nitroso-chlorbenzol liefert ein halbes Mol Dichlor-azoxybenzol.

Ist die Stromausbeute größer als 100%, so bedeutet das, daß im Verlauf des Reaktionsgeschehens außer dem elektrochemischen Reduktionsäquivalent noch andere reduzierende Einflüsse wirksam sind. Da wir eine Stromausbeute von 125% finden, laufen alle drei Sekundärreaktionen nebeneinander. Arbeitet man mit einer verkupferten Kathode, so ist die Stromausbeute noch größer, was aber darauf zurückzuführen ist, daß Kupfer Nitrosobenzolderivate reduzierend anzugreifen vermag.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Nitrosogruppe ist eine ungesättigte, polare, chromophore, photoaktive Gruppe von ausgesprochener Reaktionsfähigkeit, derzufolge sie Anlagerungsreaktionen und Umsetzungen eingehen kann. An Benzol gebunden erweist sie sich leicht deformierbar durch induktive Wirkung von Substituenten. Bezüglich ihrer Wirkung auf alle von uns untersuchten Eigenschaften der Nitrosogruppe lassen sich die *p*-Substituenten in die gleiche Reihenfolge einordnen:

NO_2, Halogen, H, OH, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$.

Gemäß dieser Reihenfolge nimmt die Asymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung der Nitrosogruppe zu, so daß beim *p*-Nitrosodimethylanilin das gemessene Dipolmoment um $\sim 2{\cdot}5\,D$ größer ist als das, welches sich aus der vektoriellen Addition der konventionellen Gruppenmomente errechnen läßt. Das Eigenmoment der Nitrosogruppe variiert von ~ 3 bis $\sim 4\,D$ (Elektrovariabilität). Mit zunehmendem Eigenmoment nimmt die Basizität der Nitrosogruppe zu; beim *p*-Nitrosophenol ist basischer Charakter bereits nachzuweisen, während *p*-Nitroso-dimethylanilin eine Basizität von der Größenordnung des Dimethylanilins hat.

Symbat mit der Zunahme der Basizität geht die Zunahme der Reaktionsfähigkeit mit Wasserstoffatomen und damit die Reduzierbarkeit.

In der genannten Reihenfolge wirken die Substituenten violettverschiebend auf die beiden für die chromophore Nitrosogruppe charakteristischen Absorptionsgebiete, deren Maxima im langwelligen Spektralbereich von 12000 bis 16000 cm^{-1}, im kurzwelligen von 35000 bis 39000 cm^{-1} wandern. Mit zunehmender Polarität der Nitrosogruppe verschieben sich die für sie geltenden Absorptionsgebiete zu kürzeren Wellenlängen.

Die induktive Wirksamkeit der Nitrosogruppe ist analog der der Nitrogruppe. Sie äußert sich in einer Verlagerung der elektrischen Ladungsverteilung im Benzolkern und im *p*-Substituenten; z. B. wird das Dipolmoment der Dimethylaminogruppe um $\sim 1\,D$ vergrößert. Dies kann sich im *p*-Substituenten in einer erheblichen Verkleinerung der Basizität auswirken, so daß die Dimethylaminogruppe im *p*-Nitrosodimethylanilin keine Fähigkeit mehr zur Addition von Wasserstoffionen besitzt.

Die Absorptionsgebiete des chromophoren Benzolkerns werden vergrößert und zu längeren Wellen verschoben.

Die Nitrosogruppe ist also eine polare, chromophore Gruppe mit großer Chromo- und Elektrovariabilität und erweist sich hinsichtlich ihrer chromolatorischen und elektrostatischen Wirksamkeit als kräftiger Variator.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Überlassung von Apparaten, der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung einer Studienbeihilfe bestens gedankt.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule.

Dipolmomentmessungen an freien Radikalen.

Von

G. Karagunis und Th. Jannakopoulos.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 40.)

1. Es wird eine Anordnung zur Messung der Dipolmomente von freien Radikalen in Lösung nach der Methode der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation beschrieben.

2. Die freien Radikale haben kein Dipolmoment, was im Sinne der Mesomerie diskutiert wird.

3. Es werden aus Analogiegründen einige Schlußfolgerungen für die Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffes gezogen.

Vor einigen Jahren hatten wir gezeigt[1]), daß bei der Einwirkung von Halogen auf das asymmetrische freie Radikal Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl unter gleichzeitigem Bestrahlen mit zirkular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, die vom Radikal absorbiert wird, optische Aktivität auftritt. Der Befund wurde durch die Annahme gedeutet, daß dieses asymmetrische Arylradikal die Form einer mehr oder minder flachen Pyramide hat und folglich aus einer Mischung zweier Antipoden bestehen muß, welche mit dem Halogen unter dem Einfluß des zirkular polarisierten Lichtes ungleich rasch reagieren[2]).

T. Davis und R. Heggie[3]) haben gezeigt, daß auch bei der Einwirkung von Halogen auf Trinitrostilben, welches mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt wird, optische Aktivität auftritt. Diese Reaktion ist der oben erwähnten sehr ähnlich, wenn man bedenkt, daß die Anregung des Trinitrostilbens durch Lichtabsoption sehr wahrscheinlich in einer „Aufspaltung der Doppelbindung", ähnlich der Lichtanregung der Fumar- und Maleinsäure[4]), besteht. Durch die Sprengung der Doppelbindung ist die ebene Anordnung aufgehoben und das gebildete „Biradikal" kann in enantiomorphen Formen auf-

[1]) G. Karagunis und G. Drikos, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 428. [2]) Vgl. W. Kuhn und E. Knopf, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 292. [3]) T. Davis und R. Heggie, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 377. [4]) A. R Olson, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 69. R. Mulliken, Physic. Rev. **41** (1932) 75.

treten, welche dann unter der Einwirkung des zirkular polarisierten Lichtes ungleich rasch mit dem Halogen reagieren.

Andererseits verlangt die von E. HÜCKEL[1]) auf breiter quantenmechanischer Basis aufgestellte Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, daß die freien Radikale eben gebaut sein sollen. Die Spaltung des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl wird demnach durch den energieliefernden Vorgang der Aufrichtung der Valenzen am *C*-Atom des Methyls verursacht, wobei das gebildete, einsame Elektron nicht mehr am *C*-Atom lokalisiert ist, sondern durch den elektromeren Effekt[2]) mit den Elektronen der Phenylkerne in Wechselwirkung tritt und seine Ladungswolke gleichmäßig über das ganze Radikalmolekül ausbreitet.

Die Deutung der beobachteten optischen Aktivität bei den oben erwähnten Reaktionen steht jedoch, worauf schon damals hingewiesen wurde, nicht in Widerspruch zu der Forderung der HÜCKELschen Theorie, falls das *C*-Atom durch die von den Phenylkernen gebildete Ebene, ähnlich dem *N*-Atom im Ammoniakmolekül[4]), hindurchschwingt[3]). Es wäre aber auch an die Möglichkeit zu denken, daß die pyramidale Form eine mögliche, extreme Reaktionsformel darstellt, die erst durch die Einwirkung des Lichtes geschaffen wird. Die Atome eines im Grundzustand eben gebauten Radikalmoleküls könnten durch die Lichtanregung aus der Ebene herausgedrängt werden. Ein Beispiel einer konfigurativen Wirkung des Lichtes hätte man in dem von BORGHIJS[5]) beobachteten Kristallisationsvorgang von $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, das bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht in optisch aktiven Kristallen ausfällt.

Um weitere Aufschlüsse über das gestellte Problem zu erhalten und speziell etwas über den Sitz des einsamen Radikalelektrons zu erfahren, haben wir Dipolmessungen an symmetrischen Radikalen wie Hexaphenyläthan $\rightleftarrows$ Triphenylmethyl und Tribiphenylmethyl ausgeführt. Das Hexaphenyläthan ist bei den angewandten Temperaturen und Verdünnungen bis zu 10% dissoziiert. Das Tribiphenylmethyl tritt nur monomer auf.

---

[1]) E. HÜCKEL, Z. Physik **83** (1933) 632. Z. Elektrochem. **43** (1937) 752. [2]) B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Auflg. 1938, S. 146. [3]) Eine bereits eingeleitete Untersuchung der RAMAN-Spektren der freien Radikale soll das etwaige Vorhandensein einer solchen Schwingung nachweisen. [4]) E, F. BARKER, Physic. Rev. **33** (1929) 684. [5]) BORGHIJS, Natuurwetenschappelijk Tijdschrift **19** (1937) 115.

Falls das einsame Elektron am C-Atom etwa an der Ecke eines Tetraeders lokalisiert wäre, müßte man ein ziemlich hohes Dipolmoment erwarten. Dagegen wird das Dipolmoment des freien Radikals null sein, falls die Ladungswolke des einsamen Elektrons sich gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt, was nach E. HÜCKEL[1]) zwangsläufig mit dem Übergang der aromatischen Substituenten in die ebene Anordnung verknüpft ist.

Apparatur und Arbeitsweise[2]).

Da die freien Radikale besonders luftempfindliche Stoffe sind, mußte ihre Herstellung sowie die Messung der Dielektrizitätskonstanten und Dichten ihrer Lösungen unter Luftabschluß vorgenommen werden. Die hierzu benutzte Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Sie erlaubt das Arbeiten unter Luftabschluß in solcher

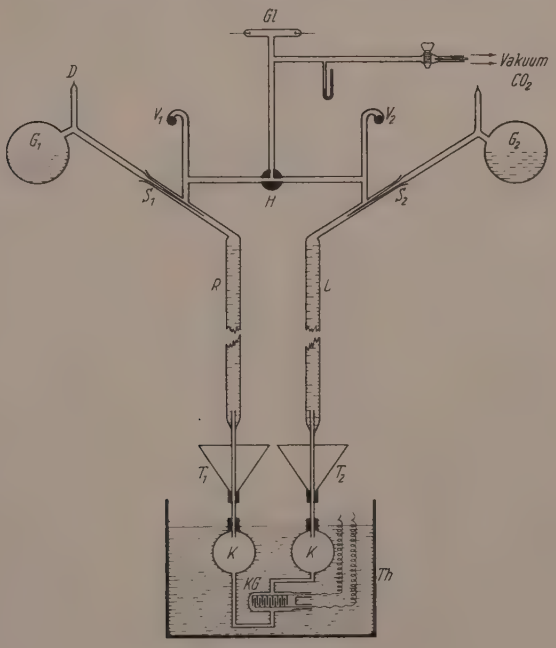


Abb. 1.

[1]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 832. [2]) Vgl. KARAGUNIS, DRIKOS und JANNAKOPOULOS, Praktika **12** (1937) 328. Die dort beschriebene Anordnung ist wesentlich abgeändert.

Weise, daß die Radikallösung nirgends mit Hahnfett in Berührung kommt.

Das Gefäß *KG* enthält den Meßkondensator, welcher aus je zwei Reihen von Kupferplättchen besteht, die in einem Abstand von weniger als 0·5 mm einander gegenüberstehen. Die Kupferplättchen sind erst versilbert und dann vergoldet worden. Zwei an den Enden hartgelötete Platindrähte sind durch das Gefäß hindurchgeschmolzen und dienen als Zuleitung. Das Kondensatorgefäß hat ein Volumen von 35 cm^3 bei einer Leerkapazität von 177·2 cm. Dieser Wert sowie seine Änderung mit der Temperatur wurde durch Anwendung von reinstem Benzol als Eichsubstanz unter Zugrundelegung einer temperaturunabhängigen Molekularpolarisation von 26·58 bestimmt[1]). Für die erforderlichen Dichten wurden die Werte von Estermann[2]) eingesetzt.

Die Radikallösung befindet sich im Gefäß G_1, welches um den Schliff S_1 drehbar ist. Der Schliffkonus ist zu einer Spitze verlängert, die schwach vorgeritzt wird und im geeigneten Moment durch Fallenlassen der Schlagkugel *V* mit Hilfe eines starken Magneten gebrochen wird. Ähnlich ist das Gefäß G_2 angebracht, welches das zum Verdünnen nötige Lösungsmittel (Benzol) enthält. Die an den Schliffen angeschmolzenen Büretten *R* und *L* tragen am unteren Ende zwei feine Kapillaren, die mit de Kotensky-Kitt luftdicht angekittet sind. Diese Kapillaren ragen bis zum Beginn der unteren Striche in die Büretten hinein. Sie sind außen von zwei Trichtern T_1 und T_2 umgeben, welche mit Kältemischung ausgefüllt werden können. Dieses System dient als „fettfreier Hahn" bei der Entnahme eines bestimmten Volumens der Radikallösung bzw. des reinen Lösungsmittels aus den Büretten[3]). Der Hahn *H* ist ein Dreiweghahn und dient zum Ausgleich von Druckunterschieden zwischen den beiden Schenkeln des Kondensatorgefäßes nach jeweiligem Verdünnen. Das Kondensatorgefäß taucht samt den daran angeschmolzenen Kugeln *K*, *K* in einen Thermostaten *Th* ein, dessen Temperatur von 8° bis 40° variiert werden kann. Die Temperaturen, bei welchen die Dielektrizitätskonstanten gemessen wurden, waren 8·0°, 15·0°, 22°, 35°. Eine tiefere Temperatur konnte nicht angewandt werden wegen des Gefrierpunktes des Benzols, eine höhere als 35° wiederum nicht,

[1]) A. Parts, Z. physik Chem. (B) 4 (1929) 227. [2]) Estermann, Z. physik. Chem. (B) 1 (1928) 140. [3]) Vgl. das Absperren von Apparaturteilen durch Zufrieren von Gasen in engen Kapillaren in den Arbeiten von Bodenstein.

weil wir eine etwaige thermische Veränderung des Radikals vermeiden mußten. Wir haben große Sorgfalt auf die Bestimmung der DK und Dichtewerte angewandt, um dadurch die vom engen Temperaturbereich herrührende Unsicherheit in der Auswertung der Dipolmomente möglichst zu kompensieren. Der Meßkondensator war an eine Apparatur zur Messung der DK nach der Schwebungsmethode angeschlossen. Eine genauere Beschreibung derselben erübrigt sich, da sie mehrmals in der Literatur beschrieben ist[1]). Als Vergleichskondensator diente ein Normalkondensator von Spindler und Hoyer.

Es erwies sich vorteilhafter, im Vakuum zu arbeiten, als in irgendeiner indifferenten Gasatmosphäre. So umgeht man die Schwierigkeiten der Befreiung der Gase von Sauerstoffspuren und ein etwaiges Verbleiben von Gasbläschen zwischen den engen Plattenbelegungen des Meßkondensators. Für die Schliffe und Hähne wurde ein sehr hartes Ramsay-Fett benutzt, das in den Benzoldämpfen nicht zerfloß.

Die Arbeitsweise zur Messung der DK bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen war folgende: Nachdem die Apparatur evakuiert und mit CO_2 mehrmals ausgespült wurde, wurde in die Trichtertasche T_1 Kältemischung eingefüllt, die Spitze des Gefäßes G_1 durch Betätigung der Schlagkugel gebrochen und durch Drehen desselben um den Schliff die Radikallösung in die Meßbürette R eingelassen. Sobald die Lösung in das kalte Kapillarrohr hineinkommt, friert sie fest, wodurch ein Weiterfließen in das Kondensatorgefäß, während die Bürette sich füllt, verhindert wird. Nachdem der Stand der Lösung in der Bürette sich eingestellt hat und abgelesen worden ist, wird die Kältemischung von der Trichtertasche entfernt und durch warmes Wasser ersetzt; dadurch taut in der Kapillare die Lösung auf und läßt die darüberstehende Flüssigkeit in das Kondensatorgefäß hineinfließen. Der Endstand der Radikallösung in der Bürette ist durch den Strich, bis zu welchem das Kapillarrohr in die Bürette hineinragt, bestimmt. Auf diese Weise kommt in das Kondensatorgefäß ein bis auf 0·03 cm^3 genau bekanntes Volumen (etwa 35 cm^3) der Ausgangslösung des Radikals, was für die darauffolgenden Verdünnungen von Wichtigkeit ist. Über die Konzentration dieser Ausgangslösung siehe weiter unten.

[1]) K. L. Wolf und Gross, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 305.

Dann wird die Kapazität des Meßkondensators bei den oben genannten Temperaturen 8°, 15°, 22° und 35° bestimmt. Bei der Durchführung der Messungen werden beide Kapillaren verschlossen gehalten, wodurch der Raum des Meßkondensators abgesperrt wird und so Konzentrationsverschiebungen durch Kondensation oder Verdampfung vermieden werden.

Ist eine Meßreihe bei der Anfangskonzentration beendet, dann geht man zur nächstkleineren Konzentration über, indem man aus dem Gefäß G_2 reines Benzol in die Bürette L bringt und aus dieser in der oben geschilderten Weise ein bestimmtes Volumen in das Kondensatorgefäß fließen läßt. Zum Rühren erwärmt man schwach und kühlt abwechselnd die Glaskugeln K, K, wodurch Dampfdruckunterschiede entstehen und die Flüssigkeit durch das Steigen und Sichsenken in den Kugeln durchgerührt und homogen wird. Dann schreitet man zu der DK-Messung der auf diese Weise hergestellten verdünnteren Lösungen. Wir sind so verfahren für den Molenbruchbereich von 0·005 bis 0·020. Alle Operationen fanden im verdunkelten Zimmer statt. Die DK-Werte erweisen sich bis zum Molenbruch 0·02 als linear abhängig von der Konzentration. Die Werte wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Erteilung eines Gewichtes, das der Konzentration proportional ist, ausgeglichen.

Die Dichtemessungen.

Die experimentelle Ermittlung der Dichten von Radikallösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen bereitete uns zunächst Schwierigkeiten. Nach einigen Versuchen[1]) fanden wir, daß die unten beschriebene Schwebemethode schnell arbeitet und recht genaue Resultate liefert.

Wir haben kleine, hohle, birnenförmige Glasschwimmer (Maximaldurchmesser 4 bis 5 mm) geblasen, welche mit verschieden gefärbten Flüssigkeiten halb gefüllt und zugeschmolzen wurden. Volumen und Gewicht der Glasschwimmer war derartig, daß ihr spez. Gewicht sich gleichmäßig verteilte in dem Dichtegebiet zwischen der leichtesten (kleine Konzentration, hohe Temperatur) und der schwersten (große Konzentration, tiefe Temperatur) Lösung, d. i. zwischen den Dichten 0·9200 und 0·8500. Um dieses zu erreichen, war es nötig, etwa 50 solcher Glasschwimmer herzustellen, aus welchen dann 13 aus-

[1]) Vgl. die bereits zitierte Mitteilung Praktika **12** (1937) 328.

gesucht wurden, welche die geeigneten Dichtewerte besaßen. Die genauen spez. Gewichte der Glasschwimmer wurden mit Hilfe von reinstem Benzol als Eichflüssigkeit in folgender Weise gefunden, die im Prinzip auch die Methode der Dichtebestimmung der Radikallösungen ist. Steigert man die Temperatur der Eichflüssigkeit, in welcher sich die Glasschwimmer befinden, langsam von 8° bis auf 40°, so ändert sich die Dichte der Flüssigkeit, und die Glasschwimmer kommen sukzessive in der Reihenfolge ihrer spez. Gewichte erst zum Schweben, um dann zu Boden zu sinken. Es werden hierbei die Temperaturen genau ermittelt, bei welchem die einzelnen Glasschwimmer schweben, d. h. bei welchen ihr spez. Gewicht gleich der Dichte der Eichflüssigkeit wird. Für die Dichten des Benzols bei den verschiedenen Temperaturen wurden die Werte von ESTERMANN[1]) angenommen. Das Temperaturintervall, zwischen dem ein Glasschwimmer vom Schwimmen über den Schwebezustand zum Sinken kommt, ist weniger als 0·1°, so daß die Ermittlung seines Dichtewertes durch Mittelnahme aus mehreren Versuchen, bei welchen der Schwebezustand einmal durch Erwärmen der Flüssigkeit, das andere Mal durch Abkühlen erreicht wird, mit einer Genauigkeit von weniger als 5 Einheiten in der 5. Dezimale möglich ist.

Tabelle 1 zeigt die spez. Gewichte der benutzten Glasschwimmer.

Tabelle 1.

Nummer des Glasschwimmers	Dichte	Nummer des Glasschwimmers	Dichte
1	0·9175[2])	7	0·88814
2	0·90233	8	0·88636
3	0·89873	9	0·88385
4	0·89361	10	0·88082
5	0·89125	11	0·87232
6	0·89088	12	0·86635
		13	0·85731

Die Bestimmung der Dichten der Radikallösungen geschah in einer in Abb. 2 skizzierten Anordnung. Sie besteht aus zwei Kolben G_1 und G_2[3]), welche die Radikallösung bzw. das reine Lösungsmittel enthalten. Sie sind durch Schliffe mit zwei Büretten R und L verbunden, die am unteren Ende zwei Kapillarröhren tragen, ähnlich

[1]) ESTERMANN, loc. cit. [2]) Ermittelt mit Wasser-Alkoholmischung als Eichflüssigkeit. [3]) Der obere Teil der Apparatur ist aus Platzersparnisgründen nicht gezeichnet. Er ist identisch mit dem in Abb. 1 skizzierten der DK-Messungen.

wie in der oben bei der Messung der DK beschriebenen Anordnung. Die Kapillarröhren sind an das Dichtebestimmungsgefäß *D* angeschmolzen, in welches ein in Zehntelgrad geteiltes Thermometer luftdicht eintaucht. In diesem Dichtebestimmungsgefäß befinden sich außer den 13 Glasschwimmern zwei weitere Glasschwimmer, welche mit Eisenspänen halb gefüllt sind. Sie werden bei den Dichtemessungen regelmäßig mit einem Stabmagneten von außen bewegt, so daß gute Durchmischung zur Vermeidung von lokalen Temperatur- und Dichteunterschieden erzielt wird.

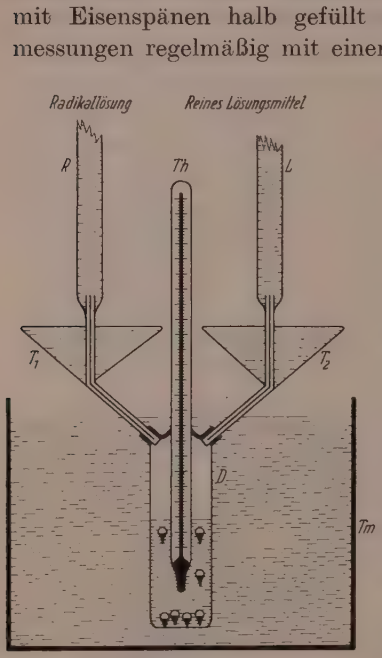


Abb. 2.

Das Füllen des Gefäßes mit einem genauen Volumen der Anfangsradikallösung und ihr nachträgliches, sukzessives Verdünnen geschieht in der bei der DK-Apparatur geschilderten Weise.

Zur Ausführung der Dichtemessung wird der Thermostat auf die Temperatur von 8° gebracht, abgewartet, bis auch das Innenthermometer 8° zeigt, und dann durch Zugeben von warmem Wasser in den Thermostaten langsam die Temperatur gesteigert. Unter ständigem Rühren mit dem Stabmagneten werden am Innenthermometer die Temperaturen beobachtet, bei welchen die einzelnen Glasschwimmer gerade schweben.

Wenn man die Temperatur von etwa 35° erreicht hat, sind ungefähr 4 bis 8 (je nach der Verdünnung) Glasschwimmer nacheinander zum Schweben gekommen, so daß man genügend Punkte für die Dichte-Temperaturkurve der betreffenden Radikallösung hat.

Hat man die Dichte-Temperaturkurve der Anfangsradikallösung ermittelt, dann geht man zur nächst niederen Konzentration durch Verdünnen, wie oben beschrieben, über und bestimmt auch deren Dichte bei allen Temperaturen. Abb. 3 stellt als Beispiel die Dichte-Temperaturkurven benzolischer Hexaphenyläthanlösungen bei verschiedenen Molenbrüchen dar.

Die Meßergebnisse zeigen, daß die Dichte-Temperaturkurven sowohl der Hexaphenyläthan $\rightleftarrows$ Triphenylmethyl- wie auch die der Tribiphenylmethyllösungen für Molenbrüche bis 0·02 einen linearen Verlauf zeigen, und zwar parallel der Dichte-Temperaturkurve des reinen Benzols. Die Abweichungen der Beobachtungspunkte von der mittelnden Parallele betragen im Höchstfalle 0·00015. Ebenfalls linear ist die Abhängigkeit der Dichten der Lösungen von deren Molenbruch.

Abb. 3. Dichte-Temperaturkurven benzolischer Hexaphenyläthanlösungen verschiedener Molenbrüche. *V.* reines Benzol.

Die Präparate.

Das Triphenylchlormethan, das zur Herstellung des Triphenylmethyls benötigt wird, wurde nach der üblichen Methode aus CCl_4 und Benzol nach FRIEDEL-CRAFTS hergestellt, im Hochvakuum destilliert und das Destillat mehrmals durch Auflösen in wenig heißem Benzol und Fällen mit wenig trockenem Äther gereinigt[1]). Das schneeweiße Präparat schmolz bei 112°.

Zur Herstellung der Hexaphenyläthanlösung, die in Triphenylmethyl dissoziiert ist, wurden Proben von analytisch genau gewogenem Triphenylchlormethan in genau bekanntem Volumen von reinstem Benzol aufgelöst und unter Luftabschluß mit molekularem Silber 24 Stunden geschüttelt. Dann wurde die Lösung in den Kolben G_1 hineinfiltriert, der an der Stelle D zugeschmolzen wird. Die so hergestellten Radikallösungen zeigen keine Halogenreaktion nach BEILSTEIN. Dieses bedeutet, daß die Lösung, wie besondere Versuche zeigten, nur noch 0·01% unverändertes Triphenylchlormethan enthalten kann, welches keinen Einfluß auf die DK hat. Da bei der erwähnten Operation keine Verdampfung vom Lösungsmittel stattfindet und die Reaktion

$$2(C_6H_5)_3C-Cl+2\,Ag \rightarrow (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3+2\,AgCl$$

[1]) Siehe GATTERMANN-WIELAND, Organische Präparate. S. 334.

praktisch vollständig verläuft, setzten wir die Konzentration der hergestellten Hexaphenyläthanlösung gleich der Konzentration der Ausgangslösung von Triphenylchlormethan. Die Berechtigung dazu wurde durch einen besonderen Versuch bekräftigt, bei welchem wir die hergestellte Lösung mit Sauerstoff reagieren ließen, das gebildete Peroxyd abfiltrierten und abwogen. Die Menge des Peroxyds stimmte mit der aus der Chlorideinwaage überein, wenn man noch berücksichtigt, daß nur 95% des Radikals mit O_2 unter Peroxydbildung reagieren[1]). Da sämtliche Operationen im verdunkelten Raum ausgeführt wurden[2]) und die Lösungen gleich nach ihrer Herstellung gemessen wurden, waren keine Nebenreaktionen zu befürchten.

In der Tabelle 2 sind die gemessenen Konstanten angegeben. Es bedeuten c_1 den Molenbruch des Hexaphenyläthans, e_{12} die DK, d_{12} die Dichte und P_{12} die Polarisation der Lösung und P_1 die Gesamtmolekularpolarisation des Gelösten.

Tabelle 2. Hexaphenyläthan $\rightleftarrows$ Triphenylmethyl.

c_1	e_{12}	d_{12}	P_{12}	P_1
		8°		
0·0080	2·3308	0·90309	27·647	160·0
0·0100	2·3362	0·90593	27·919	160·5
0·0130	2·3445	0·91017	28·325	160·9
0·0180	2·3580	0·91724	28·995	160·7
0·0200	2·3635	0·92007	29·263	160·7
				$P_1 = 160·7$
		15°		
0·0080	2·3155	0·89559	27·660	161·7
0·0100	2·3212	0·89842	27·933	161·9
0·0130	2·3295	0·90266	28·340	162·0
0·0180	2·3435	0·90973	29·018	162·0
0·0200	2·3490	0·91256	29·290	162·0
				$P_1 = 162·0$
		22°		
0·0080	2·3000	0·88814	27·663	162·0
0·0100	2·3055	0·89097	27·933	161·9
0·0130	2·3140	0·89521	28·344	162·3
0·0180	2·3280	0·90228	29·024	162·3
0·0200	2·3335	0·90511	29·293	162·3
				$P_1 = 162·1$
		35°		
0·000	2·2498	0·8630		
0·0080	2·2710	0·87432	27·659	161·5
0·0100	2·2765	0·87715	27·932	161·8
0·0200	2·3045	0·89129	29·297	162·4
				$P_1 = 162·0$

[1]) M. Gomberg und Schöpfle, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1664.

[2]) Hexaphenyläthanlösungen reagieren im Licht unter Bildung von Dibiphenylen-diphenyläthan und Triphenylmethan.

Tribiphenylmethyl.

Es wurde aus Tribiphenylmethylchlorid durch 24stündiges Schütteln mit molekularem Silber in Benzollösung unter Luftausschluß erhalten. Das dazu benötigte Tribiphenylchlormethan wurde aus *p-p'*-Diphenylbenzophenon hergestellt, welches mit PCl_5 in Ketochlorid verwandelt wird und dann mit Biphenyl nach FRIEDEL-CRAFTS gekoppelt wird[1]). Seine Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Auflösen in Benzol und Fällen mit Äther. Schmelzpunkt 194°.

Die Tribiphenylmethyllösungen wurden in derselben Weise wie beim Hexaphenyläthan hergestellt und gemessen. Tabelle 3 enthält die Meßresultate.

Tabelle 3. Tribiphenylmethyl.

c_1	e_{12}	d_{12}	P_{12}	P_1
		8°		
0·0050	2·3253	0·89795	27·287	167·9
0·0080	2·3348	0·90164	27·713	168·1
0·0100	2·3410	0·90411	27·993	167·9
0·0150	2·3565	0·91027	28·700	167·9
0·0200	2·3720	0·91644	29·400	167·6
				$_0P_1 = 167·9$
		15°		
0·0050	2·3092	0·89043	27·283	167·3
0·0080	2·3187	0·89413	27·710	167·8
0·0100	2·3250	0·89660	27·995	168·1
0·0150	2·3408	0·90276	28·705	168·2
0·0200	2·3565	0·90893	29·413	168·2
				$_0P_1 = 167·9$
		22°		
0·0050	2·2935	0·88298	27·284	167·3
0·0080	2·3024	0·88668	27·704	167·1
0·0100	2·3082	0·88915	27·980	166·5
0·0150	2·3234	0·89531	28·683	166·8
0·0200	2·3385	0·90148	29·384	166·8
				$_0P_1 = 166·8$
		32°		
0·0050	2·2718	0·87236	27·290	168·7
0·0080	2·2805	0·87607	27·708	167·6
0·0100	2·2866	0·87853	27·992	167·8
0·0150	2·3018	0·88469	28·697	167·7
0·0200	2·3168	0·89086	29·399	167·5
				$_0P_1 = 167·7$

Meßergebnisse und Diskussion.

Die Daten der Tabellen 2 und 3 zeigen, daß die Molekularpolarisationen sowohl des Hexaphenyläthans wie auch des Tribiphenylmethyls keine Abhängigkeit von der Konzentration und von der

[1]) TH. TSATSAS, Diss. München 1930.

Temperatur aufweisen. Daraus muß man auf das Fehlen einer Orientierungspolarisation und damit eines Dipolmomentes schließen. Wegen des angewandten, engen Temperaturintervalles von etwa 30° würde jedoch ein Dipolmoment, das kleiner als $0{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ ist, innerhalb der Meßfehler fallen. Auf Grund der gemachten Messungen können wir zunächst sagen, daß die freien Triarylradikale kein Dipolmoment haben, das größer als $0{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ ist. Zählt man jedoch zu der aus den Atomrefraktionswerten für unendliche Wellenlänge[1]) additiv berechneten Elektronenpolarisation des Tribiphenylmethyls von 144·5 cm³ 15% Atompolarisation hinzu[2]), ein Wert, der gewiß nicht zu hoch veranschlagt ist, so erhält man als Summe der Elektronen- und Atompolarisation den Wert von 166·1 cm³, der nur wenig kleiner ist als die gemessene Gesamtpolarisation von 168·7 cm³. Bei der additiven Berechnung der Elektronenpolarisation wurde nicht berücksichtigt, daß das eine Kohlenstoffatom des Tribiphenylmethyls in einem besonderen, dreibindigen Zustand sich befindet und ihm sehr wahrscheinlich ein anderes, etwas höheres Refraktionsäquivalent zukommen wird. Es verhält sich so mit dem zweibindigen Kohlenstoffatom in den *CO*-Derivaten, das ein Refraktionsäquivalent hat, welches um 3·5 cm³ höher ist[2]) als das Refraktionsäquivalent des gewöhnlichen vierbindigen Kohlenstoffatoms[4]). Es bleibt somit für eine Orientierungspolarisation kein Raum übrig.

Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß die untersuchten freien Radikale nicht polar gebaut sind. Das ungepaarte Elektron hat keinen festen Platz im Molekül, sondern ist, im Einklang mit der Hückelschen Theorie, durch den elektromeren Effekt statistisch gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt. Zu demselben Schluß sind ferner Schwab und Agallidis[5]) durch Messungen der durch Radikale katalytisch beschleunigten Parawasserstoffumwandlung geführt worden.

Auf die Tatsache, daß durch den elektromeren Effekt der einsamen Elektronenpaare die Valenzwinkel am zentralen Atom aufgerichtet werden, ist bereits von Birtles und Hampson[6]) hingewiesen

[1]) Es sind die in „Dielektrische Polarisation" von Fuchs und Wolf, S. 258 angegebenen Werte eingesetzt worden. [2]) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39. [3]) Scheibler, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1031. [4]) Wir haben Versuche im Gange, um die Refraktionswerte der freien Radikale experimentell zu bestimmen. [5]) G. M. Schwab und E. Agallidis, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 59. [6]) Birtles und Hampson, J. chem. Soc. London **1937**, 10.

worden, die aus Dipolmessungen folgern, daß die Mesomerie mit einer Streckung des Moleküls verknüpft ist. A. Lüttringhaus[1]) findet aus der Anzahl der CH_2-Gruppen, welche zur Schließung eines zyklischen Äthers erforderlich sind, daß der Valenzwinkel am Sauerstoff beim *p,p*-Dioxydiphenyläther größer ist als beim Diäthyläther, was Eistert auf eine Streckung des Moleküls durch die elektromere Wirkung des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffes deutet.

Man kann die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare mit aromatischen Substituenten, die eine Aufrichtung der Valenzwinkel zur Folge hat, auch an Hand der Dipoldaten von substituierten Aminen verfolgen. Tabelle 4 zeigt, daß die Dipolmomente der Amine durch die Einführung von Phenylresten ständig abnehmen.

Tabelle 4.

NH_3	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-18}$
$C_6H_5NH_2$	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-18}$
$(C_6H_5)_2NH$	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-18}$
$(C_6H_5)_3N$	0·0

Während das Trimethylamin das Dipolmoment $0{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ hat, ist das Triphenylamin völlig unpolar.

Man würde versucht sein, hier anzunehmen, daß das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes sich über das Triphenylaminmolekül ähnlich ausbreitet wie das ungepaarte Elektron am Radikalmolekül. Damit ist auch eine Planrichtung des Triphenylaminmoleküls verknüpft und folglich ein Verschwinden des Dipolmomentes.

Man sieht auch aus der Tabelle, daß die Verminderung des Dipolmomentes und damit parallel die Steigerung des elektromeren Effektes beim Übergang vom Diphenyl- zum Triphenylamin eine sprunghafte ist. Dies muß man in Parallele setzen zu der sprunghaften Steigerung der Dissoziationsfähigkeit des beständigen

$$(C_6H_5)_2-\underset{H}{C}-\underset{H}{C}-(C_6H_5)_2$$

beim Übergang in das Hexaphenyläthan.

Man kann sich auch ein Bild machen für das Fehlen von basischen Eigenschaften beim Triphenylamin. Denn zur Bildung eines

[1]) A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 528 (1937) 230.

Ammoniumsalzes muß eine Anlagerung eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Amins stattfinden.

$$R:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{R}{N}}}:\overset{R}{} + HCl \longrightarrow \left[R:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{R}{N}}}:H\right]^{+} + Cl^{-}.$$

Das ist zwar möglich bei aliphatischen tertiären Aminen, bei denen das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes an der Ecke eines Tetraeders lokalisiert ist, aber nicht bei den aromatischen Aminen, bei welchen die genannten Elektronen über das ganze Molekül sich ausbreiten und somit eine kovalente Bindung nicht zustandekommen kann.

Aus dieser formellen Übertragung der Verhältnisse der Radikale auf die substituierten Amine ergibt sich eine für die Stereochemie des Stickstoffes wichtige Folgerung, daß nämlich die aliphatischen tertiären Amine pyramidal gebaut sind, während die aromatischen Amine zum ebenen Bau tendieren. Daher müßten die Versuche, einen optisch aktiven, dreibindigen Stickstoff herzustellen, an aliphatischen Aminen angestellt werden, wo ein elektromerer Effekt nicht möglich ist. Die meisten bisher zu Spaltungsversuchen benutzten tertiären Amine enthalten Phenylreste oder sonstige Doppelbindungen. Gerade die von Meisenheimer[1]) zur Spaltung gewählten Triphenylaminderivate müssen, von diesem Standpunkt aus gesehen, als sehr ungeeignet erscheinen.

Wieweit in dem von uns untersuchten Fall der freien Radikale die Streckung der Valenzen eine vollkommene ist, wird sich in empfindlicher Weise durch die Messung der Dipolmomente des monomeren *p*-Trinitrotriphenylmethyls oder ähnlicher *p*-substituierter Triarylmethyle zeigen, mit welcher wir beschäftigt sind. Denn auch ein schwaches Herausragen des *C*-Atoms aus der Molekülebene würde sich wegen der paraständigen, stark polaren Nitrogruppen im Dipolmoment bemerkbar machen.

[1]) Meisenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1747.

Athen (Griechenland), Physikal.-chem. Laboratorium der Universität.

Juli 1940.

Theoretischer Beitrag zur Arbeit von Chacravarti und Prasad über die Zähigkeit wässeriger Lösungen der Gemische $NaCl-MgCl_2$ und $NaCl-BaCl_2$.

Von

Erik Asmus.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 40.)

Die von Chacravarti und Prasad gemessenen Werte für die Zähigkeit von wässerigen Lösungen der Gemische $NaCl-BaCl_2$ und $NaCl-MgCl_2$ werden an der Theorie von Onsager und Fuoss geprüft. Für $NaCl-MgCl_2$ ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im ganzen Mischungsbereich gut, bei $NaCl-BaCl_2$ nur bei Gemischen mit mehr als 50% $NaCl$.

Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit befassen sich A. S. Chacravarti und B. Prasad[1]) mit der Frage der Viscosität verdünnter Mischungen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte. Sie weisen zunächst darauf hin, daß das Problem der Zähigkeit von Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte bisher nur theoretisch von Onsager und Fuoss[2]) angegriffen wurde, daß aber deren theoretische Ausführungen „so highly mathematical" wären, daß sie nicht die Beachtung gefunden hätten, die sie beanspruchen könnten. Die beiden Autoren stellen sich nun zur Aufgabe, experimentell das Verhalten der Zähigkeit von Gemischen starker Elektrolyte konstanten Mischungsverhältnisses in wässeriger Lösung als Funktion der Verdünnung zu untersuchen und festzustellen, ob auch für Gemische eine Gleichung von der Art gilt, wie sie Jones, Dole[3]) und Talley[4]) angegeben haben und wie sie sich für Lösungen reiner Elektrolyte fast ausnamslos bewährt hat.

Die Verfasser untersuchen die Gemische $NaCl-BaCl_2$ und $NaCl-MgCl_2$. Sie finden, daß die relative Zähigkeit von wässerigen Lösungen dieser Gemische der Gleichung gehorcht:

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C.$$

[1]) A. S. Chacravarti und B. Prasad, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 557. [2]) L. Onsager und R. M. Fuoss, J. physic. Chem. **36** (1932) 2689. [3]) G. Jones und M. Dole, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2950. [4]) G. Jones und S. K. Talley, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 624, 4124.

Dabei bedeuten: η und η_0 die Zähigkeiten der Lösung sowie des reinen Wassers, C die gesamte molare Konzentration, A und B empirisch ermittelte Konstanten. Als weiteres Ergebnis der Arbeit geben die Verfasser an, daß sich die empirisch von ihnen ermittelten Werte A für eine beliebige Mischung nach einer einfachen Mischungsregel aus den A-Werten der reinen Komponenten zusammensetzen.

Eine numerische Auswertung der Onsager-Fuossschen Theorie nehmen sie im Hinblick auf ihre Versuche, vermutlich wegen der von ihnen selbst betonten mathematischen Schwierigkeit, nicht vor. Sie behaupten ferner, durch ihre Versuche als erste gezeigt zu haben, daß auch für Mischungen starker Elektrolyte die Zähigkeit bei sehr hohen Verdünnungen in erster Linie durch ein Wurzelglied bestimmt wird.

Den beiden Verfassern ist es offensichtlich ganz entgangen, daß ich bereits vor einem Jahre zur Prüfung der Onsager-Fuossschen Theorie, nach der die relative Zähigkeit eines Gemisches wässeriger Lösungen starker Elektrolyte sich zu $\eta/\eta_0 = 1 + a\sqrt{\Gamma}$ (Γ = gesamte ionale Konzentration) ergibt, entsprechende Versuche an den Gemischen $KCl - CuSO_4$ und $H_2SO_4 - CuSO_4$ durchgeführt habe[1]). In der erwähnten Arbeit zeigte ich auch, daß sich aus der Onsager-Fuossschen Theorie für die Konstante a bei einem Gemisch ein ganz bestimmter Wert errechnen läßt. Die errechneten Werte wurden seinerzeit von mir experimentell geprüft und dabei ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Ich lege also Wert auf die Feststellung, daß Versuche über die Zähigkeit von Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte von mir bereits vor Chacravarti und Prasad angestellt wurden, und daß die Ergebnisse eine Prüfung der Onsager-Fuossschen Theorie ermöglichten.

Chacravarti und Prasad ziehen aus ihren Messungen den Schluß, daß die Konstante A bei den von ihnen durchgemessenen Gemischen eine additive Größe ist, daß sich also A für irgendeine Mischung errechnet als $A = x A_\mathrm{I} + (1-x) A_\mathrm{II}$. Hierbei bedeuten A_I und A_II die A-Werte der reinen Komponenten und $x = \frac{c_\mathrm{I}}{c_\mathrm{I} + c_\mathrm{II}}$, wobei c_I und c_II die molaren Teilkonzentrationen der beiden Mischungskomponenten sind. Aus der Onsager-Fuossschen Theorie läßt sich nun aber ganz allgemein folgern, daß die Größe A keine additiven

[1]) E. Asmus, Ann. Physik (5) **36** (1939) 166.

Eigenschaften hat, und es ist daher nicht uninteressant, das Ergebnis der Messungen der beiden indischen Autoren mit den aus der Theorie sich ergebenden Werten A zu vergleichen.

Das Ziel nachstehender Rechnungen ist es nun, mit Hilfe der Theorie von Onsager und Fuoss die A-Werte für die Mischungen von $NaCl-BaCl_2$ und $NaCl-MgCl_2$ zu ermitteln. Wegen der von Chacravarti und Prasad erwähnten mathematischen Schwierigkeiten sei es gestattet auf das Auswertungsverfahren auch an dieser Stelle kurz einzugehen.

Numerische Auswertung der Onsager-Fuosschen Theorie.

Die Onsager-Fuosssche Theorie liefert für die Zähigkeitserhöhung $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ durch den elektrostatischen Effekt für den Grenzfall unendlicher Verdünnung den Ausdruck[1])

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0 = 0{\cdot}362\sqrt{\frac{\Gamma}{\varepsilon_0 T}}\left[\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\,\mathfrak{r}\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\,\mathfrak{s}^{(n)}\right]. \qquad (1)$$

Daraus erhält man für die relative Zähigkeit

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{0{\cdot}362}{\eta_0\sqrt{\varepsilon_0 T}}\left[\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\,\mathfrak{r}\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\,\mathfrak{s}^{(n)}\right]\cdot\sqrt{\Gamma} = 1 + a\sqrt{\Gamma}. \qquad (2)$$

Hierbei bedeuten:

ε_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers,

T die Temperatur der Lösung,

$\Gamma = \sum c_i z_i^2$ die gesamte ionale Konzentration,

c_i die molare Konzentration der i-ten Ionensorte,

z_i die Wertigkeit der i-ten Ionensorte,

Λ_i die Äquivalentleitfähigkeit der i-ten Ionensorte bei unendlicher Verdünnung, gemessen in $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^2$,

$\mu_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} = \frac{c_i z_i^2}{\sum c_i z_i^2}$.

Der Wert der eckigen Klammer ist nicht abhängig von Γ, sondern nur vom Mischungsverhältnis; der erste Klammerterm ist der überwiegende, der zweite gewinnt um so mehr an Bedeutung, je verschiedener die Beweglichkeiten der einzelnen Ionensorten sind. Das zweite Glied in der Klammer ist das skalare Produkt eines Vektors $\mathfrak{r}$ und einer unendlichen Summe der Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$, von denen jeder mit dem Zahlenfaktor α_n multipliziert ist. Die Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$ und $\mathfrak{r}$

[1]) Die Bezeichnungen sind gegenüber der Originalarbeit etwas geändert.

haben jeweils so viele Komponenten, wie die Lösung Ionensorten enthält.

Die Komponenten des Vektors $\mathfrak{r}$ sind definiert als

$$r_i = 1 - \frac{z_i/A_i}{(\overline{z/A})}. \tag{3}$$

Die quergestrichene Größe stellt, wie auch in den anderen ähnlich gebildeten Ausdrücken, einen Mittelwert dar, der folgendermaßen definiert ist:

$$\left(\overline{\frac{z}{A}}\right) = \frac{\sum_i \Gamma_i \frac{z_i}{A_i}}{\sum_i \Gamma_i} = \frac{\sum_i \Gamma_i \frac{z_i}{A_i}}{\Gamma}. \tag{4}$$

Die Zahlenfaktoren α_n errechnen sich nach folgendem Schema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_0 = -3 + 2\sqrt{2} \\ \alpha_n = -2\sqrt{2}\left[\sqrt{2} - \sum_{p=0}^{n}\left(\frac{\frac{1}{2}}{p}\right)\right] \end{array} \right\} \quad \text{für alle } n \geqslant 1. \tag{5}$$

Für die ersten sechs Koeffizienten α ergeben sich hierbei nachstehende Zahlenwerte

$\alpha_1 = -0{\cdot}1716$	$\alpha_4 = 0{\cdot}0659$
$\alpha_2 = 0{\cdot}2427$	$\alpha_5 = -0{\cdot}0447$
$\alpha_3 = -0{\cdot}1109$	$\alpha_6 = 0{\cdot}0325$

Von den Komponenten der Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$ sind nur die Komponenten des ersten Vektors $\mathfrak{s}^{(0)}$ bequem zu berechnen. Sie sind definiert als

$$s_i^{(0)} = \mu_i \left[\frac{z_i}{A_i} - \frac{\left(\frac{z}{A}\right)^2}{\left(\frac{z}{A}\right)} \right], \tag{6}$$

wobei die Mittelwerte wieder nach dem bereits gegebenen Schema zu ermitteln sind.

Die höheren Glieder der unendlichen Summe, also die Vektoren $\mathfrak{s}^{(n)}$ für alle $n \geqslant 1$, sind durch lineare Vektortransformation aus dem Vektor $\mathfrak{s}^{(0)}$ zu berechnen. Es gilt hierbei folgende Rekursionsformel

$$\mathfrak{s}^{(n)} = (2\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E})\mathfrak{s}^{(n-1)}. \tag{7}$$

$\boldsymbol{E}$ bedeutet dabei die Einheitsmatrix

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & . & 0 \\ 0 & 1 & . & . \\ . & . & . & . \\ 0 & . & . & 1 \end{pmatrix}$$

und $\boldsymbol{H}$ eine Matrix, deren Elemente definiert sind als

$$h_{ji} = \delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{A_i/z_i}{A_i z_i + A_j z_j} + \mu_j \frac{A_j/z_j}{A_i z_i + A_j z_j}, \tag{8}$$

wobei $$\delta_{ji} = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq j \\ 1 \text{ für } i = j. \end{cases}$$

Wie man sieht, ist die numerische Berechnung des zweiten Klammerausdruckes in der Gleichung (2) recht mühsam. Die zur sukzessiven Berechnung der Vektorkomponenten $s_i^{(n)}$ benötigte Matrix $\boldsymbol{H}$ hat schon bei einer Elektrolytlösung mit nur vier Ionensorten 16 Elemente. Zum Glück konvergiert die unendliche Summe in den beiden berechneten Fällen so rasch, daß man bei der gegebenen Meßgenauigkeit nur höchstens vier Glieder der Summe zu berücksichtigen braucht. Weiter kann dadurch eine Vereinfachung herbeigeführt werden, daß die Matrixelemente, wie sich leicht allgemein zeigen läßt, nicht unabhängig voneinander sind, sondern durch die Beziehung verknüpft sind $h_{ii} = \mu_i + \sum_{k \neq i} h_{ki}$. Da ferner die einzelnen Ionensorten nicht getrennt in die Lösung gebracht werden können, gelten stets die Gleichungen $c_{Cl} = c_{Na} + 2\,c_{Mg}$ bzw. $c_{Cl} = c_{Na} + 2\,c_{Ba}$.

Die eben allgemein angedeutete Auswertung der Onsager-Fuossschen Theorie sei noch kurz an einem speziellen numerischen Beispiel näher erläutert. Es sei zu berechnen der Wert des Koeffizienten a für eine Mischung, die 40% $NaCl$ und 60% $MgCl_2$ enthält. Die Prozentangabe bezieht sich hierbei auf den Anteil, den die eine Komponente zu der gesamten Molarität der Lösung beiträgt.

In den folgenden Rechnungen bedeuten die Indices 1, 2 und 3 bzw. Na, Mg und Cl. Für das speziell gewählte Beispiel gelten folgende Nebenbedingungen:

$c_1 + 2\,c_2 - c_3 = 0$ Bedingung dafür, daß die Ionen nicht unabhängig voneinander in die Lösung gebracht werden können.

$3\,c_1 = 2\,c_3$ Mischungsverhältnis.

Da die Messungen von Chacravarti und Prasad bei 35° C gemacht sind, mußten die Äquivalentleitfähigkeiten für die einzelnen Ionen der einschlägigen Literatur entnommen werden. Weil Messungen dieser Größen nur in den seltensten Fällen bei 35° C gemacht wurden, sind die Werte einerseits unter Berücksichtigung der Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit aus den in der Literatur vorliegenden, andererseits durch Interpolation zwischen Werten, gemessen bei benachbarten Temperaturen, gewonnen. Nach beiden Verfahren ergaben sich praktisch die gleichen Werte.

Die gesamte ionale Konzentration ist $\Gamma = c_1 + 4\,c_2 + c_3$. Für die einzelnen Ionensorten sind folgende Größen charakteristisch:

$A_{Na} = A_1 = 62$	$\Gamma_1 = c_1$	$\mu_1 = 0{\cdot}090909$
$A_{Mg} = A_2 = 65$	$\Gamma_2 = 4\,c_2$	$\mu_2 = 0{\cdot}54545$
$A_{Cl} = A_3 = 90$	$\Gamma_3 = c_3$	$\mu_3 = 0{\cdot}36364$

Die zur Auswertung der eckigen Klammer in Gleichung (2) benötigten Ausdrücke $\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i}$, $\overline{\left(\frac{z}{A}\right)}$ und $\overline{\left(\frac{z}{A}\right)^2}$ ergeben sich aus vorstehenden Zahlen zu

$$\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} = \overline{\left(\frac{z}{A}\right)} = 0{\cdot}022290$$

$$\overline{\left(\frac{z}{A}\right)^2} = 0{\cdot}00058494\,.$$

Hieraus folgen die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{s}^{(0)}$,

$$\begin{aligned} r_1 &= 0{\cdot}27640 & s_1^{(0)} &= -0{\cdot}00091941 \\ r_2 &= -0{\cdot}38041 & s_2^{(0)} &= 0{\cdot}0024690 \\ r_3 &= 0{\cdot}50152 & s_3^{(0)} &= -0{\cdot}0055023 \end{aligned}$$

Für die Anwendung der Rekursionsformel (7) benötigen wir nun die Matrizen $\boldsymbol{H}$ und $2\,\boldsymbol{H}-\boldsymbol{E}$. Durch Ausrechnung der Matrixelemente nach Gleichung (8) finden wir

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} 0{\cdot}49381 & 0{\cdot}059644 & 0{\cdot}037081 \\ 0{\cdot}18759 & 0{\cdot}87226 & 0{\cdot}14471 \\ 0{\cdot}21531 & 0{\cdot}26716 & 0{\cdot}54543 \end{pmatrix}$$

sowie

$$2\,\boldsymbol{H}-\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} -0{\cdot}012380 & 0{\cdot}11929 & 0{\cdot}074163 \\ 0{\cdot}37518 & 0{\cdot}74452 & 0{\cdot}28942 \\ 0{\cdot}43062 & 0{\cdot}53432 & 0{\cdot}090858 \end{pmatrix}$$

Damit können wir zur Berechnung der höheren Glieder $\mathfrak{s}^{(1)}$, $\mathfrak{s}^{(2)}$ usw. übergehen und finden für ihre Komponenten durch sukzessive Berechnung die Werte

$$\begin{array}{lll} s_1^{(1)} = -0{\cdot}00010216 & s_1^{(2)} = 0{\cdot}000020828 & s_1^{(3)} = -0{\cdot}0000033677 \\ s_2^{(1)} = -0{\cdot}000099233 & s_2^{(2)} = 0{\cdot}000010330 & s_2^{(3)} = -0{\cdot}0000014403 \\ s_3^{(1)} = 0{\cdot}00042339 & s_3^{(2)} = -0{\cdot}000058548 & s_3^{(3)} = 0{\cdot}0000091687 \end{array}$$

Aus den so berechneten Komponenten r_i und $s_i^{(n)}$ bilden wir die skalaren Produkte $4\,\alpha_n\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{s}^{(n)}$ und erhalten

$$\begin{array}{l} 4\,\alpha_0\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{s}^{(0)} = 0{\cdot}0027132 \\ 4\,\alpha_1\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{s}^{(1)} = 0{\cdot}0002154 \\ 4\,\alpha_2\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{s}^{(2)} = 0{\cdot}0000122 \\ 4\,\alpha_3\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{s}^{(3)} = 0{\cdot}0000011 \\ \hline 4\,\mathfrak{r}\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\,\mathfrak{s}^{(n)} = 0{\cdot}0029419 \end{array}$$

Wie man sieht, ist die Konvergenz der Reihe eine sehr gute und wir erhalten für die eckige Klammer in Gleichung (2) schon mit vier Gliedern der unendlichen Summe den hinreichend genauen Wert

$$\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} - 4\,\mathfrak{r}\sum_{n=0}^{3}\alpha_n\,\mathfrak{s}^{(n)} = 0{\cdot}022290 - 0{\cdot}0029419 = 0{\cdot}019348\,.$$

Hieraus folgt für a

$$a = \frac{0{\cdot}362}{r_0\sqrt{\varepsilon_0\,T}}\cdot 0{\cdot}019348 = 0{\cdot}00636\,.$$

In der eben kurz skizzierten Weise wurden für die Mischungspaare $NaCl-MgCl_2$ und $NaCl-BaCl_2$ die Koeffizienten a als Funktion

des molaren Mischungsverhältnisses der beiden jeweiligen Komponenten für eine Temperatur von 35° C berechnet. Die Werte a der reinen Komponenten wurden wegen des einfacheren Rechenverfahrens nach der Falkenhagenschen Theorie[1]) rechnerisch bestimmt.

Die berechneten Werte zeigt die nachstehende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Werte der Koeffizienten $a = \frac{0{\cdot}362}{\eta_0 \sqrt{\varepsilon_0 T}} \cdot \left[\sum_i \frac{u_i z_i}{A_i} - 4\,\mathfrak{r} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n s^{(n)} \right]$.

Anteil des *NaCl* an der gesamten Molarität der Lösung %	Mischung $NaCl-MgCl_2$ a	Mischung $NaCl-BaCl_2$ a
100	0·00438	0·00438
90	0·00486	0·00475
80	0·00527	0·00505
60	0·00590	0·00550
40	0·00636	0·00581
20	0·00670	0·00604
10		0·00614
0	0·00694	0·00621

Die auf vorstehend beschriebene Art berechneten Werte a sind noch nicht identisch mit den von Chacravarti und Prasad experimentell ermittelten Werten A. Die beiden Verfasser stellen die von ihnen gemessenen Werte η/η_0 durch die Gleichung dar:

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C,$$

erfassen also die relative Zähigkeit als Funktion der gesamten molaren Konzentration; bei Onsager und Fuoss dagegen ist η/η_0 im Gebiete hoher Verdünnungen dargestellt durch $\eta/\eta_0 = 1 + a\sqrt{\Gamma}$. Wir müssen also die aus der Onsager-Fuossschen Theorie sich ergebenden Werte a noch etwas umrechnen. Im vorliegenden Falle der Mischungen $NaCl - MgCl_2$ und $NaCl - BaCl_2$ ist $\Gamma = c_1 + 4\,c_2 + c_3 = 2\,c_\mathrm{I} + 6\,c_\mathrm{II}$. Mithin ist

$$\sqrt{\Gamma} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{c_\mathrm{I} + 3\,c_\mathrm{II}} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{c_\mathrm{I} + 3\,c_\mathrm{II}}{c_\mathrm{I} + c_\mathrm{II}}} \cdot \sqrt{C},$$

es ergibt sich

$$A = a \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{1 + 3\,\frac{c_\mathrm{II}}{c_\mathrm{I}}}{1 + \frac{c_\mathrm{II}}{c_\mathrm{I}}}}.$$

[1]) H. Falkenhagen, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 93. Physik. Z. **32** (1931) 745. H. Falkenhagen und E. L. Vernon, Physik. Z. **33** (1932) 140.

Nachstehende Tabelle 2 gibt nun die so aus den vorher berechneten a-Werten ermittelten Größen A.

Tabelle 2.

Anteil des $NaCl$ an der gesamten Molarität der Lösung %	Mischung $NaCl—MgCl_2$ A	Mischung $NaCl—BaCl_2$ A
100	0·00620	0·00620
90	0·00753	0·00735
80	0·00882	0·00845
60	0·01119	0·01043
40	0·01334	0·01219
20	0·01527	0·01378
10		0·01452
0	0·01720	0·01520

Die Abb. 1 zeigt graphisch den Verlauf der theoretischen Werte A als Funktion des Mischungsverhältnisses, sowie die Lage der von Chacravarti und Prasad experimentell ermittelten Werte.

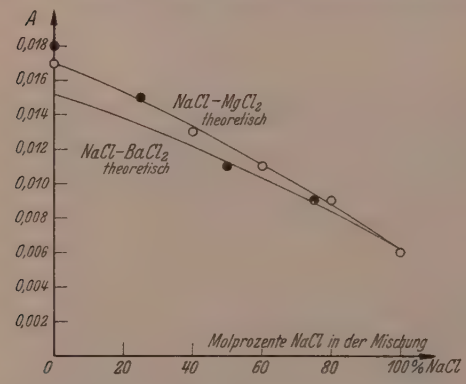


Abb. 1. Vergleich der theoretischen Werte A (ausgezogene Kurven) mit den experimentell bestimmten.
○ Mischungen $NaCl—MgCl_2$.
● Mischungen $NaCl—BaCl_2$.

Wie man der theoretischen Kurve entnehmen kann, sind die Werte A für eine beliebige Mischung nicht durch lineare Interpolation aus den A-Werten der reinen Substanzen zu gewinnen, jedoch ist im vorliegenden Falle die Abweichung der Kurve von einer Geraden sehr gering. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei $MgCl_2$ als sehr gut zu bezeichnen. Die Abweichungen der A-Werte bei reinem $BaCl_2$ und der einen Mischung $NaCl—BaCl_2$ von der Theorie dürften auf besondere Umstände zurückzuführen sein (siehe hierzu die nächste Veröffentlichung).

Marburg a. d. Lahn. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Zähigkeit wässeriger Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt.

Von

Erik Asmus.

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 40.)

Ausgehend von einer Arbeit von A. S. Chacravarti und B. Prasad über die Zähigkeit salzsaurer $BaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösungen wird an Hand eigener Versuche über die Viscosität von Mischlösungen starker Elektrolyte gezeigt, daß die von Chacravarti und Prasad angegebene Zähigkeits-Konzentrationsfunktion für wässerige Mischlösungen, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt, nur in einem sehr beschränkten Konzentrationsgebiet und auch da nur in erster Näherung gelten kann. Zum Schluß wird die Frage diskutiert, welchen Einfluß elektrolytische Verunreinigungen des Lösungswassers auf die gemessene Zähigkeit wässeriger Lösungen starker Elektrolyte haben.

I.

Die Zähigkeit η einer wässerigen Lösung eines starken Elektrolyten ist im allgemeinen nicht identisch mit der Zähigkeit des reinen Lösungsmittels. Der Zähigkeitsunterschied $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ kann bei demselben Elektrolyten je nach Temperatur- und Konzentrationsgebiet positiv oder negativ sein.

Von den verschiedenen Effekten, die die Änderung der Zähigkeit einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel bewirken, und teils eine Erhöhung, teils eine Erniedrigung der Zähigkeit zur Folge haben, läßt sich theoretisch nur ein einziger quantitativ erfassen. Es ist der auf der elektrostatischen Wechselwirkung der in der Lösung befindlichen Ionen beruhende Effekt, der stets zu einer Erhöhung der Zähigkeit führt. Allerdings läßt sich dieser Effekt nur für sehr kleine Elektrolytkonzentrationen exakt durchrechnen. Man beschränkt die Rechnung hierbei auf das erste Glied der Konzentrationsfunktion für $\Delta\eta$ — wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten, mit denen die Berechnung der höheren Glieder verbunden ist — und erhält, wie Falkenhagen und Dole[1]) als erste gezeigt haben, für $\Delta\eta$ eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel aus der molaren Konzentration c, also

$$\Delta\eta = k \cdot \sqrt{c}. \tag{1}$$

[1]) H. Falkenhagen und M. Dole. Physik. Z. **30** (1929) 611.

Das Wurzelglied ist ja bekanntlich charakteristisch für einen Effekt, der an das Vorhandensein einer Ionenwolke in der Elektrolytlösung geknüpft ist, wie DEBYE und HÜCKEL gezeigt haben.

Aus der Gleichung (1) erhält man für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Zähigkeit der Lösung η/η_0 den Ausdruck

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{c}. \tag{2}$$

Der Koeffizient A läßt sich nach FALKENHAGEN und VERNON[1]) für einen starken Elektrolyten, der in zwei Ionensorten dissoziiert, berechnen und hängt von der Temperatur der Lösung, der Zähigkeit und Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels, von der Wertigkeit der Ionen, ihrer Anzahl im Molekül und ihrer Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ab. Er ergibt sich für einen beliebigen starken Elektrolyten zu

$$A = \frac{1{\cdot}45}{\eta_0 \sqrt{\varepsilon_0 T}} \cdot \sqrt{\frac{\nu_1 z_1}{z_1 + z_2}} \left\{ \frac{\Lambda_1 z_2^2 + \Lambda_2 z_1^2}{4 \Lambda_1 \Lambda_2} - \frac{(\Lambda_1 z_2 - \Lambda_2 z_1)^2}{\Lambda_1 \Lambda_2 \left[\sqrt{\Lambda_1 + \Lambda_2} + \sqrt{(\Lambda_1 z_2 + \Lambda_2 z_1) \frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2}} \right]^2} \right\}. \tag{3}$$

Für den speziellen Fall eines binären Elektrolyten vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$A = \frac{1{\cdot}45\, z^2}{\eta_0 \sqrt{2\, \varepsilon_0 T}} \left[\frac{\Lambda_1 + \Lambda_2}{4 \Lambda_1 \Lambda_2} - \frac{0{\cdot}171 (\Lambda_1 - \Lambda_2)^2}{\Lambda_1 \Lambda_2 (\Lambda_1 + \Lambda_2)} \right]. \tag{4}$$

Dabei bedeuten: η_0 die Zähigkeit und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers; T die absolute Temperatur der Lösung; z_1 und z_2 die absoluten Beträge der Wertigkeit der beiden Ionensorten, in die das Salz in der Lösung dissoziiert; Λ_1 und Λ_2 die Ionenäquivalentleitfähigkeiten (gemessen in $\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^2}$); ν_1 schließlich ist die Zahl der Ionen der Sorte 1 in einem Molekül.

Die FALKENHAGENsche Theorie der Zähigkeit wässeriger Lösungen starker Elektrolyte konnte geprüft werden durch Untersuchungen der Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte im Gebiete sehr hoher Verdünnungen.

Wie zuerst JONES und DOLE[2]) gezeigt haben, läßt sich die Zähigkeit einer solchen Lösung sehr gut darstellen durch die empirische Gleichung

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{c} + Bc, \tag{5}$$

[1]) H. FALKENHAGEN, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 93. Physik. Z. **32** (1931) 745. H. FALKENHAGEN und E. L. VERNON, Physik. Z. **33** (1932) 140. Philos. Mag. (7) **14** (1932) 537. [2]) G. JONES und M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2950.

wobei A und B Konstanten sind. Wie man sieht, stimmt diese Gleichung bis zum zweiten Gliede mit der von FALKENHAGEN abgeleiteten überein. Das durch den Koeffizienten B gekennzeichnete Glied enthält ein höheres Glied der Entwicklung, die die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen darstellt und deren erstes Glied das Wurzelglied ist. Es ist aber auch gleichzeitig ein Maß für einen anderen, bis jetzt noch nicht theoretisch erfaßten Effekt. Wie JONES und seine Mitarbeiter zeigten, können bei höheren Konzentrationen in der Gleichung (5) noch weitere Glieder höherer Ordnung hinzukommen, die man aber bei Lösungen, deren Konzentration kleiner als 0·01 Mol/l ist, in der Regel nicht zu berücksichtigen braucht.

Um die Konstanten A und B bequem bestimmen zu können, pflegt man aus den gemessenen Werten η/η_0 die Größe

$$\psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{c}}$$

zu bilden und sie in einem Koordinatensystem gegen die Wurzel aus der molaren Konzentration aufzutragen. Man erhält dann bei Gültigkeit der Gleichung (5) eine Gerade, die die Ordinatenachse im Punkte A schneidet und die Neigung B besitzt. Die auf diese Weise experimentell ermittelten Werte

$$A = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{c}} \right)$$

stimmten bei Elektrolyten niederen Valenztyps immer gut mit den von der Theorie geforderten überein. Die scheinbaren groben Unstimmigkeiten, die bei Salzen höheren Valenztyps auftraten[1]), konnte ich zugunsten der FALKENHAGENschen Theorie klären[2]), indem ich zeigte, daß bei Elektrolyten höheren Valenztyps die Funktion $\psi(\sqrt{c})$ nicht notwendig eine Gerade sein muß, sondern oft einen S-förmigen Verlauf zeigt. Die Extrapolation der S-förmigen Kurven bis zu ihrem Schnitt mit der Ordinatenachse ergab auch wieder gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten und theoretischen Werte A.

Bei einigen starken Elektrolyten vom Typus 1-2 ($BaCl_2$)[3]), 1-3 ($LaCl_3$)[1]) und 1-4 ($K_4Fe(CN)_6$)[4]) fanden verschiedene Autoren geringe, aber doch außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichungen der theoretisch berechneten A-Werte von den experimentellen. Da

[1]) W. M. COX und J. H. WOLFENDEN, Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 475. [2]) E. ASMUS, Ann. Physik (5) **35** (1939) 1. [3]) G. JONES und M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2950. [4]) G. JONES und R. E. STAUFFER, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2558.

in die theoretische Berechnung die experimentell bestimmten Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung eingehen, ist eine Erklärungsmöglichkeit die, daß die Ionenbeweglichkeiten nicht richtig gemessen worden sind. Ein solcher Fall liegt zweifellos beim $K_4[Fe(CN)_6]$ vor, wo zur Berechnung von A, wie ich kürzlich zeigen konnte[1]), ein unrichtiger Wert von $A_{Fe(CN)_6^{4-}}$ verwendet wurde.

Eine Fehlerquelle könnte auch in einer eventuellen Hydrolyse begründet sein, die sich bei den sehr hohen Verdünnungen bemerkbar machen könnte. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, haben Cox und Wolfenden[2]) bei der Bestimmung der Zähigkeit wässeriger $LaCl_3$-Lösungen diesen kleine Mengen Salzsäure zugesetzt, ohne allerdings damit eine Verbesserung des A-Wertes ($A_{\text{theor.}} = 0{\cdot}032$, $A_{\text{exp.}} = 0{\cdot}037 \pm 0{\cdot}002$ bei 18° C) zu erreichen.

Chacravarti und Prasad[3]) hatten entsprechende Versuche mit $CdCl_2$ unternommen und die Zähigkeit von $CdCl_2$ in wässeriger und salzsaurer Lösung bestimmt. Für die salzsauren Lösungen erwarteten sie nicht die Gültigkeit der Jones-Dole-Gleichung, weil die Falkenhagensche Theorie, die ja die Jones-Dole-Gleichung in erster Näherung ergibt, ein Lösungsmittel ohne eigene Ionen voraussetzt. Das Ergebnis der Messungen war, daß die auf Wasser bezogenen relativen Zähigkeitswerte auch in salzsaurer Lösung durch eine Gleichung vom Typus

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{c_{\text{II}}} + B \cdot c_{\text{II}}$$

(c_{II} = molare Konzentration des gelösten $CdCl_2$) darstellen ließen. Jedoch war der Koeffizient A in salzsaurer Lösung gegenüber dem in wässeriger Lösung erniedrigt. Chacravarti und Prasad glaubten diese beiden Befunde auf eine Bildung von $CdCl_4^{2-}$-Komplexionen zurückführen zu dürfen.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[4]) haben nun dieselben Autoren salzsaure Lösungen von $BaCl_2$ und $MgCl_2$ untersucht. Ihr Ziel war erstens, wegen der Unmöglichkeit der Bildung von Komplexionen bei diesen Salzen eine Abweichung der Werte η/η_0 von der Jones-Dole-Gleichung zu finden, und zweitens im Falle, daß wider Erwarten doch die Jones-Dole-Gleichung gelten sollte, die Ab-

[1]) E. Asmus, Z. Elektrochem. **46** (1940). [2]) W. M. Cox und J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 475. [3]) A. S. Chacravarti und B. Prasad, J. Ind. Chem. Soc. **15** (1938) 479. [4]) A. S. Chacravarti und B. Prasad, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 561.

hängigkeit der A-Werte von der Konzentration der Salzsäure c_I (Grundelektrolyt) festzustellen.

Das Ergebnis dieser Messungen war, daß die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit η/η_0 sich darstellen ließ als

$$\eta/\eta_0 = \eta_{HCl}/\eta_0 + A \cdot \sqrt{c_{II}} + B \cdot c_{II}, \qquad (6)$$

wobei c_{II} die molare Konzentration der Hauptelektrolyte $BaCl_2$ bzw. $MgCl_2$ bedeutet.

Gegenüber der üblichen Gleichung von Jones und Dole finden die Verfasser also insofern eine Änderung für die salzsauren Lösungen, daß an Stelle der Eins auf der rechten Seite der Gleichung die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit der Salzsäure von der beim Versuch verwendeten Konzentration tritt.

Die A-Koeffizienten erwiesen sich als von der Konzentration der Salzsäure abhängig, und zwar so, daß sie mit wachsender Salzsäurekonzentration kleiner wurden. Bei verschwindender HCl-Konzentration näherten sie sich bei $BaCl_2$ dem Werte $A = 0{\cdot}016$ ($A_{\text{theor.}} = 0{\cdot}0152$ bei 35° C); in wässeriger Lösung war hingegen der Wert $A = 0{\cdot}018$ ermittelt worden.

Chacravarti und Prasad ziehen aus diesem Befund den Schluß, daß sie eine Methode gefunden hätten, durch die hydrolytische Störungen bei der Bestimmung der A-Koeffizienten eliminiert werden könnten.

Die folgenden Ausführungen bringen eine Kritik der Messungen von Chacravarti und Prasad auf Grund eigener Messungen des Verfassers; sie zeigen, daß die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit von wässerigen Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt, nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich und da nur in erster Näherung durch eine Gleichung der von Chacravarti und Prasad angegebenen Art beschrieben werden kann.

II.

Vor einiger Zeit habe ich zum Zwecke der Prüfung der Onsager-Fuossschen Theorie der Zähigkeit von Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte[1]) Versuche über die Viscosität von Gemischen wässeriger Lösungen von $CuSO_4 - KCl$ und $CuSO_4 - H_2SO_4$ angestellt[2]). Die erwähnte Theorie fordert als Folge der elektrostatischen

[1]) L. Onsager und R. M. Fuoss, J. physic. Chem. **36** (1932) 2689.
[2]) E. Asmus, Ann. Physik (5) **36** (1939) 166.

Wechselwirkung der Ionen im Gebiete unendlich hoher Verdünnung eine Zähigkeitserhöhung gegenüber dem reinen Wasser vom Betrage

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0 = a' \cdot \sqrt{\Gamma}. \tag{7}$$

Die relative Zähigkeit einer Lösung mit mehreren Ionensorten ist hiernach

$$\eta/\eta_0 = 1 + a \cdot \sqrt{\Gamma}. \tag{8}$$

Hierbei bedeutet $\Gamma = \sum c_i z_i^2$ die gesamte ionale Konzentration und a eine Konstante, deren Berechnung im einzelnen in der vorhergehenden Arbeit[1]) beschrieben ist. Wie die Versuche gezeigt haben, läßt sich die relative Zähigkeit eines Gemisches konstanten Mischungsverhältnisses in einem weiten Konzentrationsbereich durch eine Gleichung derselben Art, wie sie für Lösungen reiner Substanzen gilt, darstellen: es ist

$$\eta/\eta_0 = 1 + a \cdot \sqrt{\Gamma} + b \cdot \Gamma. \tag{9}$$

Die Koeffizienten a und b sind Funktionen des Mischungsverhältnisses. Sie wurden experimentell durch Auftragung von $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}}$ gegen $\sqrt{\Gamma}$ als Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse bzw. als Neigung der Geraden ermittelt. Die durch den Versuch ermittelten Werte a wurden mit den theoretisch berechneten verglichen und ergaben eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Auch Chacravarti und Prasad[2]) haben ähnliche Messungen an den Gemischen $NaCl - BaCl_2$ und $NaCl \quad MgCl_2$ durchgeführt und finden, daß die relative Zähigkeit ihrer Gemische sich darstellen läßt als

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C, \tag{10}$$

wobei $C = c_\mathrm{I} + c_\mathrm{II}$ (c_I und c_II sind die molaren Teilkonzentrationen der gelösten Stoffe) die gesamte molare Konzentration bedeutet. Diese Gleichungsform ist vollkommen gleichwertig mit der von mir gefundenen: zwischen den Koeffizienten a und A, sowie b und B bestehen die Beziehungen

$$A = a \cdot \sqrt{F}, \qquad \text{sowie} \qquad B = b \cdot F,$$

wobei

$$F = -\frac{c_\mathrm{I} \sum_i \nu_i z_i^2 + c_\mathrm{II} \sum_j \nu_j z_j^2}{c_\mathrm{I} + c_\mathrm{II}}$$

ist. Der Summationsindex i bezieht sich hierbei auf die Ionen der ersten Mischungskomponente, der Index j auf die der zweiten Komponente. Für ein bestimmtes Mischungspaar ist hiernach der Faktor F

[1]) E. Asmus, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 357. [2]) A. S. Chacravarti und B. Prasad, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 557.

nur vom Mischungsverhältnis c_{II}/c_I abhängig. Man erhält demnach sowohl bei Auftragung von $\Psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}}$ gegen $\sqrt{\Gamma}$, als auch bei Auftragung von $\psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{C}}$ gegen $\sqrt{C}$ stets eine gerade Linie, nur sind die Neigungen und Ordinatenabschnitte der Geraden verschieden. Dabei sei nochmals hervorgehoben, daß die Funktionen $\Psi(\sqrt{\Gamma})$ und $\psi(\sqrt{C})$ dann gerade Linien sind, wenn in einer Lösung konstanten Mischungsverhältnisses beide Bestandteile gleichmäßig verdünnt werden.

Chacravarti und Prasad führen nun, wie bereits erwähnt, Zähigkeitsmessungen an Gemischen derart durch, daß in einer wässerigen Salzsäurelösung von konstanter Säurekonzentration verschiedene Mengen $BaCl_2$ oder $MgCl_2$ gelöst werden und die Zähigkeit dieser Gemische als Funktion der Konzentration des gelösten Salzes untersucht wird. Die Verfasser finden hierbei die bereits erwähnte Gleichung (6). Die Koeffizienten A werden bei ihren Messungen mit wachsender Säurekonzentration kleiner und nehmen oberhalb einer gewissen Konzentration den Wert Null an; die Koeffizienten B hingegen wachsen zunächst mit steigender Säurekonzentration, um dann wieder kleiner zu werden. Chacravarti und Prasad sind von dem Ergebnis ihrer Messungen überrascht, stellen aber nicht die Frage, ob überhaupt ihre Gleichung (6) mit den von ihnen selbst und von mir gefundenen Gleichungen (10) und (9) verträglich ist. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß beide Gleichungstypen nicht gleichzeitig bestehen können.

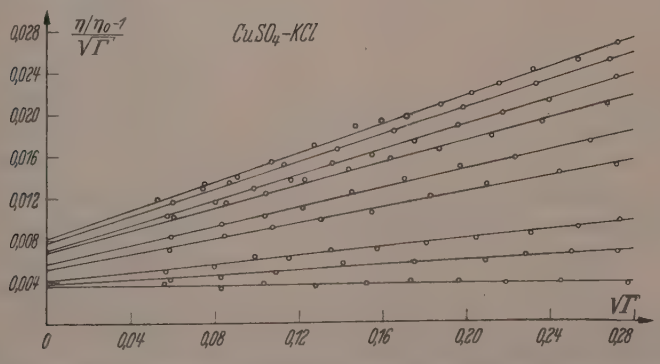


Abb. 1. Verlauf der Funktion $\frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}}$ $\Psi(\sqrt{\Gamma})$ für $CuSO_4 - KCl$-Gemische.

Bei den von mir durchgeführten Messungen ergab sich für die Funktion $\Psi(\sqrt{\Gamma})$ beim Mischungspaar $CuSO_4 - KCl$ eine Geradenschar, deren Parameter das Mischungsverhältnis ist und die in Abb. 1 dargestellt ist.

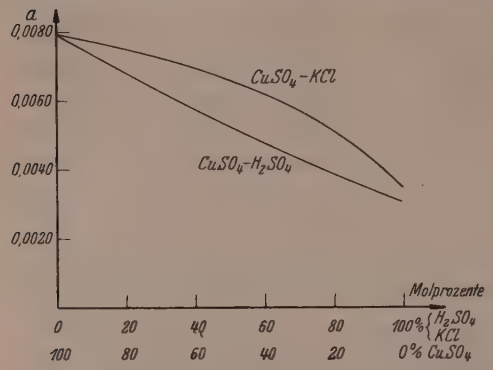


Abb. 2. Verlauf des Koeffizienten a als Funktion des Mischungsverhältnisses bei $CuSO_4 - KCl$- und $CuSO_4 - H_2SO_4$-Gemischen.

Eine entsprechende Kurvenschar ergab sich auch für das andere Mischungspaar. Aus den ermittelten Kurvenscharen können die Koeffizienten a und b entnommen werden. Sie sind in den Abb. 2 und 3 graphisch dargestellt.

Ψ ist hiermit eine Funktion von $\sqrt{\Gamma}$ und dem Prozentgehalt $p = \frac{100\, c_{II}}{c_I + c_{II}}$ und wird daher in dreidimensionaler Darstellung durch eine Fläche im Raume dargestellt. Man kann diese Flächen bei den beiden erwähnten Mischungspaaren leicht modellmäßig herstellen; die Abb. 4 zeigt die beiden Gipsmodelle.

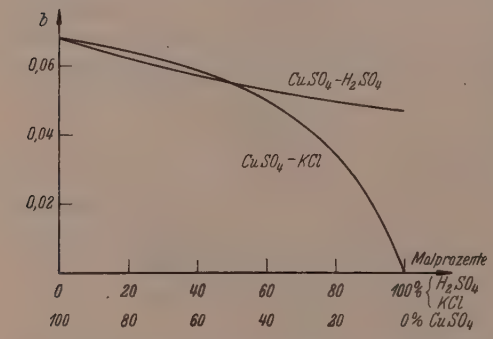


Abb. 3. Verlauf des Koeffizienten b als Funktion des Mischungsverhältnisses bei $CuSO_4 - KCl$- und $CuSO_4 - H_2SO_4$-Gemischen.

Messungen der Zähigkeit an Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte durchführen, heißt nun, sich auf diesen Flächen längs bestimmter Kurven bewegen: man schreitet z. B. auf den eingezeichneten Geraden fort, wenn man eine Verdünnungsreihe konstanten Mischungsverhältnisses untersucht. Bei den Messungen der Art, wie sie Chacravarti und Prasad durchführen, bewegt man sich hingegen auf gekrümmten Kurven, die nicht bei $\Gamma = 0$ beginnen, sondern

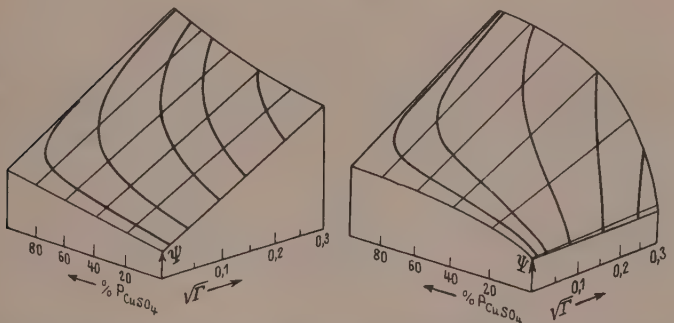


Abb. 4. Modellmäßige Darstellung der Flächen $\Psi = f(p, \sqrt{\Gamma})$ für die Mischungen $CuSO_4 - H_2SO_4$ und $CuSO_4 - KCl$.

bei demjenigen Werte von Γ, den die als Lösungsmittel verwendete Salzsäure aufweist. Da Chacravarti und Prasad als Lösungsmittel die wässerigen Lösungen desjenigen Elektrolyten ihres Mischungspaares verwenden, der die kleinere Zähigkeit besitzt, habe ich entsprechend angenommen, daß in wässerigen Lösungen von KCl bzw. H_2SO_4 zusätzlich Kupfersulfat gelöst wird. Dabei wird sowohl p als auch Γ geändert und, da man a und b als Funktion von p kennt, läßt sich nach Gleichung (9) Ψ ausrechnen. So findet man die auf den Flächen eingezeichneten gekrümmten Kurven. Auf jeder Fläche sind jeweils fünf solcher Kurven aufgetragen. Sie gelten für: $CuSO_4$ gelöst in wässerigen KCl-Lösungen der molaren Konzentrationen 0·00003; 0·0003; 0·003; 0·03 und 0·012 Mol/l; sowie $CuSO_4$ gelöst in wässerigen Schwefelsäurelösungen der molaren Konzentrationen 0·0000167, 0·000267, 0·0015, 0·00333 und 0·008 Mol/l. Aus dem Verlauf der Kurven sieht man deutlich, daß in sehr verdünnten Lösungen kleine $CuSO_4$-Zusätze — ohne nennenswerte Γ-Änderungen hervorzurufen — eine Erhöhung von Ψ bewirken und daß schon bei mäßigen Zusätzen das Kupfersulfat eine Zähigkeit aufweist, als wäre es in reinem Wasser gelöst; bei höheren Konzentrationen der Grundlösung ändern sich Γ und Ψ gleichmäßiger und die asymptotische Annäherung an die Viscosität von $CuSO_4$ in wässeriger Lösung erfolgt viel langsamer als bei kleinen Konzentrationen.

Aus Gleichung (9) unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von a und b von p lassen sich aber für Messungen dieser Art nicht nur die Werte $\Psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{\Gamma}}$ ausrechnen, sondern auch neue Werte

$$\chi = \frac{\eta_I/\eta_0 - \eta_{H_2SO_4}/\eta_0}{\sqrt{c_{II}}} \quad \text{bzw.} \quad \chi = \frac{\eta_I/\eta_0 - \eta_{KCl}/\eta_0}{\sqrt{c_{II}}},$$

die nach CHACRAVARTI und PRASAD gegen $\sqrt{c_{II}}$ aufgetragen, gerade Linien sein sollen. Die Berechnung sei an nachstehender Tabelle 1 näher erläutert. Sie gilt für die Berechnung von χ für $CuSO_4$ in 0·000267 mol. Schwefelsäure.

Tabelle 1.

c_{II}	$\sqrt{c_{II}}$	$c_I + c_{II}$	Γ	$\sqrt{\Gamma}$	$\frac{100\,c_{II}}{c_I + c_{II}}$ %	a	b	η/η_0	$\eta/\eta_0 - \eta_I/\eta_0$	
0·00002	0·00447	0·000287	0·0018	0·0420	7·0	0·00331	0·0480	1·000224	0·000027	0·0
0·00010	0·0100	0·000367	0·0024	0·0490	27·2	0·00415	0·0507	1·000326	0·000129	0·0
0·00030	0·0173	0·000567	0·0040	0·0632	52·9	0·00533	0·0552	1·000558	0·000361	0·0
0·00100	0·0316	0·001267	0·0096	0·0980	79·0	0·00669	0·0621	1·001251	0·001054	0·0
0·00300	0·0548	0·003267	0·0256	0·1600	91·8	0·00740	0·0656	1·002863	0·002666	0·0
0·00500	0·0707	0·005267	0·0416	0·2040	94·9	0·00760	0·0664	1·004310	0·004113	0·0
0·00800	0·0894	0·008267	0·0656	0·2561	96·5	0·00770	0·0669	1·006367	0·006170	0·0
0·01200	0·1095	0·012267	0·0976	0·3124	97·8	0·00778	0·0672	1·008990	0·008793	0·0
0·02000	0·1414	0·020267	0·1616	0·4020	98·7	0·00784	0·0676	1·014073	0·013876	0·0

Auf die eben beschriebene Art wurden nun die χ-Werte für $CuSO_4$ in H_2SO_4 und $CuSO_4$ in KCl für verschiedene Konzentrationen der Grundlösung berechnet und graphisch in den Abb. 5 und 6 dargestellt.

Wie man besonders gut der Abb. 6 entnimmt, ist der Verlauf der $\chi(\sqrt{c_{II}})$-Kurven ein S-förmiger. Die Kurven beginnen alle im Koordinatenursprung, krümmen sich zunächst nach oben, durchlaufen ein Wendegebiet, um dann asymptotisch in eine Gerade überzugehen. Dieser Typus ist besonders gut ausgeprägt bei kleinen Konzentrationen der Grundlösung und artet dann mit steigender Konzentration derselben immer mehr aus. Daß die Kurven diesen prinzipiellen Verlauf haben, läßt sich durch nachfolgende kleine Rechnung leicht zeigen.

Die Zähigkeit der Mischung η sei gegeben durch die Gleichung $\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C$; die gesamte molare Konzentration der Mischung C setze sich zusammen aus c_I der konstanten Konzentration der Grundsubstanz und der variablen Konzentration des zusätzlich gelösten Hauptelektrolyten c_{II}. Es ist dann

$$\eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C = 1 + A \cdot \sqrt{c_I + c_{II}} + B(c_I + c_{II})$$

sowie

$$\eta_{II}/\eta_0 = 1 + A_I \cdot \sqrt{c_I} + B_I \cdot c_I.$$

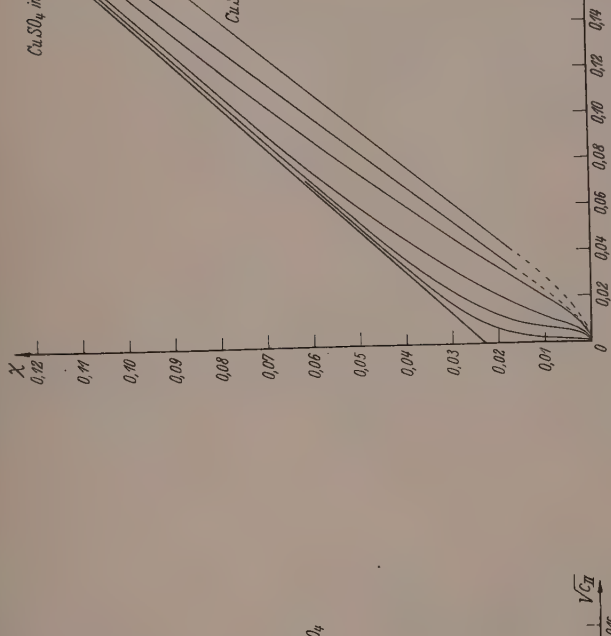


Abb. 6. Verlauf der Funktion $\chi\,(\sqrt{c_{II}})$ für $CuSO_4$ in KCl der molaren Konzentrationen 0, 0·00003, 0·0003, 0·003, 0·03, 0·1, 0·3 Mol/l.

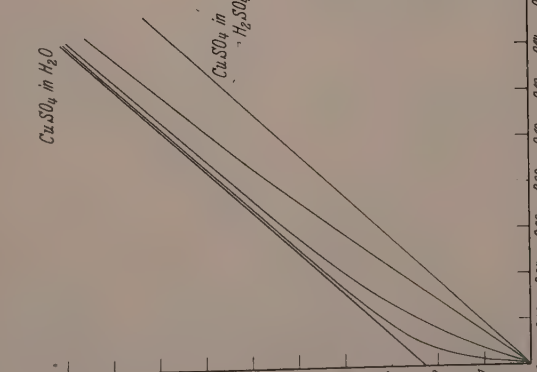


Abb. 5. Verlauf der Funktion $\chi\,(\sqrt{c_{II}})$ für $CuSO_4$ in H_2SO_4 der molaren Konzentrationen 0, 0·000167, 0·000267, 0·00333, 0·0333 Mol/l.

Die von CHACRAVARTI und PRASAD gemessene Funktion χ ergibt sich hieraus zu

$$\chi = \frac{\eta/\eta_0 - \eta_1/\eta_0}{\sqrt{c_{II}}} = A\sqrt{\frac{c_I + c_{II}}{c_{II}}} - A_I\sqrt{\frac{c_I}{c_{II}}} + B\frac{c_I + c_{II}}{\sqrt{c_{II}}} - B_I\frac{c_I}{\sqrt{c_{II}}}. \quad (11)$$

Der Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ ergibt sich aus dieser Gleichung für jeden Wert c_{II} und jeden beliebigen Parameter c_I, wenn A und B analytisch oder graphisch für alle Mischungsverhältnisse bekannt sind. Für die Diskussion des Verlaufes müßte der analytische Ausdruck für A und B bekannt sein; der analytische Ausdruck für A ist, wie bereits erwähnt, sehr kompliziert, derjenige für B überhaupt noch nicht bekannt, jedoch weicht der Verlauf sowohl von A als auch von B nur wenig von einer Geraden ab, wie man den Abb. 7 und 8 entnehmen kann. Wir müssen daher unsere Diskussion auf die beiden Grenzfälle: 1. $c_{II} \ll c_I$ und 2. $c_{II} \gg c_I$ beschränken. Der erste Grenzfall gibt uns das Verhalten der Funktion χ für verschwindende Konzentration des Hauptelektrolyten, der zweite Grenzfall dagegen das Verhalten von χ, wenn der Hauptelektrolyt die konstant gelöste Grundsubstanz bei weitem überwiegt. Für den Grenzfall 1 können wir nun A und B in eine Potenzreihe entwickeln und erhalten

$$A = A_I + \frac{c_{II}}{c_I + c_{II}} A_I' + \left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)^2 \frac{A_I''}{2!} + \cdots,$$

$$B = B_I + \frac{c_{II}}{c_I + c_{II}} B_I' + \left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)^2 \frac{B_I''}{2!} + \cdots,$$

dabei sind A_I', A_I'', B_I', B_I'' die ersten und zweiten Ableitungen der in den Abb. 7 und 8 dargestellten Funktionen $A = f_A\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ und $B = f_B\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ in den Punkten mit den Ordinaten A_I bzw. B_I. Mit diesen Reihenentwicklungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung, daß $c_{II} \ll c_I$ ist, ergibt sich für χ

$$\chi = A_I'\sqrt{\frac{c_{II}}{c_I}} + \frac{A_I''}{2!}\left(\frac{c_{II}}{c_I}\right)^{3/2} + B_I'\sqrt{c_{II}} + \frac{B_I''}{2!\,c_I}\cdot c_{II}^{3/2} + \cdots,$$

$$\chi = \left(\frac{A_I'}{\sqrt{c_I}} + B_I'\right) c_{II}^{1/2} + \left(\frac{A_I''}{2!\,c_I^{3/2}} + \frac{B_I''}{2!\,c_I}\right) c_{II}^{3/2} + \cdots. \quad (12)$$

Wird χ wie in den Abb. 5 und 6 in einem Koordinatensystem gegen $\sqrt{c_{II}}$ aufgetragen, so bedeutet Gleichung (12), daß χ für $c_{II} \to 0$ geradlinig in den Koordinatenursprung einläuft. Die Neigung, mit der die Annäherung an den Nullpunkt erfolgt, ist bei gleicher Grundsubstanzkonzentration c_I um so größer, je steiler der Verlauf der Funktionen $A = f_A\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ und $B = f_B\left(\frac{c_{II}}{c_I + c_{II}}\right)$ in den Punkten mit

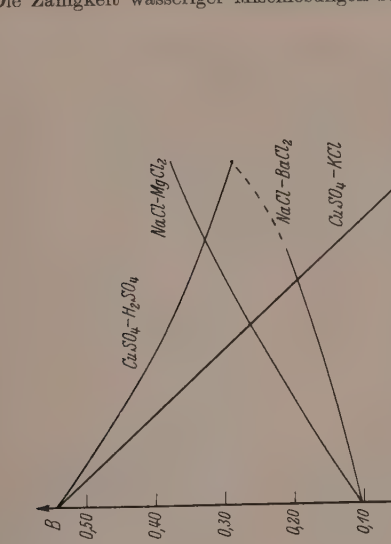


Abb. 8. Verlauf des Koeffizienten B als Funktion des Mischungsverhältnisses bei den Gemischen $CuSO_4 - KCl$, $CuSO_4 - H_2SO_4$, $NaCl - MgCl_2$ und $NaCl - BaCl_2$.

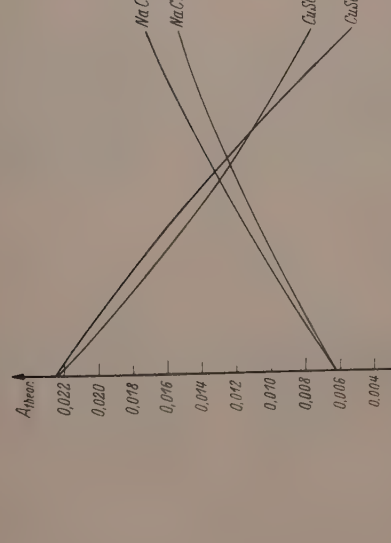


Abb. 7. Verlauf des Koeffizienten $A_{\text{theor.}}$ als Funktion des Mischungsverhältnisses bei den Gemischen $CuSO_4 - KCl$, $CuSO_4 - H_2SO_4$, $NaCl - BaCl_2$ und $NaCl - MgCl_2$.

den Ordinaten A_I und B_I erfolgt, hängt also davon ab, welcher Elektrolyt zur Herstellung der Grundlösung verwendet wird. Bei gleichem Grundelektrolyt verläuft $\chi(\sqrt{c_{II}})$ nach dem Koordinatenursprung um so steiler, je kleiner c_I ist. Die Annäherung an den Nullpunkt erfolgt aus dem ersten Quadranten, also mit positiver Neigung für χ, wenn A'_I und B'_I positiv sind, wie es ja auch bei den von uns angenommenen Fällen $CuSO_4$ in H_2SO_4 und $CuSO_4$ in KCl ist; sie erfolgt jedoch mit negativer Neigung aus dem vierten Quadranten, wenn A'_I und B'_I negativ sind, wenn wir also z. B. $CuSO_4$ als Grundelektrolyt verwenden und H_2SO_4 oder KCl in variabler Konzentration zusetzen. Vergleiche hierzu die Abb. 9.

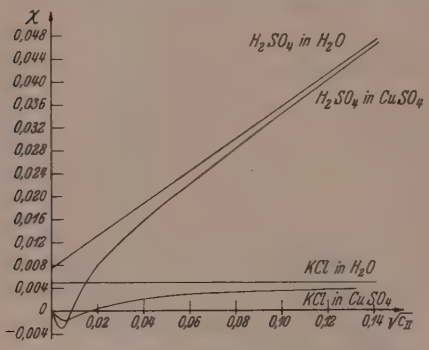


Abb. 9. Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ für H_2SO_4 in $3 \cdot 10^{-5}$ mol. $CuSO_4$ und KCl in $3 \cdot 10^{-5}$ mol. $CuSO_4$.

Nach Verlassen des Koordinatenursprunges und anfänglich geradlinigem Verlauf krümmt sich die Kurve $\chi(\sqrt{c_{II}})$ nach oben wegen der höheren Glieder in der Gleichung (12); wie stark sich die Krümmung bemerkbar macht, hängt, wie man leicht übersieht, von der Größe und dem Vorzeichen von A''_I und B''_I ab.

Der zweite Grenzfall $c_{II} \gg c_I$ beschreibt das Verhalten der Funktion χ in größerer Entfernung vom Koordinatenursprung. Wir entwickeln wieder A und B in Potenzreihen: die Entwicklung geschieht jetzt im Punkte mit der Ordinate A_{II} bzw. B_{II} der Funktionen $A = F_A\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$ sowie $B = F_B\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$. Es ist jetzt ähnlich wie oben

$$A = A_{II} + \frac{c_I}{c_I + c_{II}} A'_{II} + \cdots$$

und

$$B = B_{II} + \frac{c_I}{c_I + c_{II}} B'_{II} + \cdots.$$

Hieraus ergibt sich unter gleichzeitiger Berücksichtigung, daß $c_{II} \gg c_I$ ist

$$\chi = \overbrace{A_{II} + B_{II}\sqrt{c_{II}}}^{1} + \overset{2}{A'_{II}}\frac{c_I}{c_{II}} - \overset{3}{A_I}\sqrt{\frac{c_I}{c_{II}}} + \overset{4}{B'_{II}}\frac{c_I}{\sqrt{c_{II}}} - \overset{5}{B_I}\frac{c_I}{\sqrt{c_{II}}} + \cdots. \quad (13)$$

Für die in Wasser gelöste Substanz II ($c_I = 0$) gilt ferner

$$\chi_{II} = A_{II} + B_{II} \cdot \sqrt{c_{II}} = \psi_{II}.$$

Man entnimmt der Gleichung (13) leicht, daß sich die Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ mit wachsendem c_{II} asymptotisch der Geraden $\psi_{II}(\sqrt{c_{II}})$ nähert.

Da der Verlauf der Funktionen $A = F_A\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$ und $B = F_B\left(\frac{c_I}{c_I + c_{II}}\right)$ monoton ist, müssen bei positiven Werten von A'_I und B'_I (also $A_{II} > A_I$ und $B_{II} > B_I$, wie es z. B. bei $CuSO_4$ in H_2SO_4 ist) A'_{II} und B'_{II} negativ sein. Die Funktion χ muß sich daher, da A_I stets positiv ist, der Geraden $\psi_{II}(\sqrt{c_{II}})$ von unten her nähern, wenn nicht B_I einen stark negativen Wert hat, was aber nur selten vorkommt.

Für den Fall, daß $A_I > A_{II}$ und $B_I > B_{II}$ (KCl oder H_2SO_4 in $CuSO_4$), sind A'_{II} und B'_{II} positiv, jedoch bedingen auch hier wieder, wegen des stets positiven Vorzeichens von A_I, die Glieder 2 und 3 eine Annäherung an ψ von unten her, während die Glieder 4 und 5, besonders bei stark negativen B_I-Werten (B_{II} müßte dann allerdings noch stärker negativ sein), eine Annäherung von oben her erzwingen können. Doch ist eine Annäherung von oben nicht sehr wahrscheinlich und wird, wegen der allgemein festgestellten Zunahme der B-Werte mit der Temperatur, mit wachsender Temperatur immer unwahrscheinlicher.

Chacravarti und Prasad finden nun, wie bereits erwähnt, für die auf Wasser bezogene relative Zähigkeit von $BaCl_2$ und $MgCl_2$ in salzsaurer Lösung allgemein die Gleichung (6). Nachstehend seien nach den Messungen der indischen Autoren die Konstanten der Gleichung für die verschiedenen Lösungen zusammengestellt.

Wie der Originalarbeit entnommen werden kann, ist bei keiner Messung eine kleinere $MgCl_2$- oder $BaCl_2$-Konzentration als 0·001 Mol/l untersucht worden; es war also $\sqrt{c_{II}}$ stets größer als 0·03. Wie man aus der Zusammenstellung der A- und B-Werte in Tabelle 2 und 3

Tabelle 2. $BaCl_2$ in HCl.

Mol.-Konz. der HCl c_I Mol/l	$\frac{\eta_{HCl}}{\eta_0}$	A	B
0·002	1·0004	0·014	0·240
0·004	1·0006	0·012	0·260
0·007	1·0009	0·009	0·280
0·010	1·0012	0·006	0·270
0·015	1·0016	0	0·322
0·050	1·0044	0	0·295

Tabelle 3. $MgCl_2$ in HCl.

Mol.-Konz. der HCl c_I Mol/l	$\frac{\eta_{HCl}}{\eta_0}$	A	B
0·0025	1·0005	0·014	0·400
0·0050	1·0007	0·011	0·415
0·0075	1·0010	0·008	0·430
0·0100	1·0012	0·004	0·445
0·0125	1·0014	0·002	0·450
0·0500	1·0044	0	0·430

ersehen kann, nehmen die A-Koeffizienten bei wachsender HCl-Konzentration stetig ab, die B-Koeffizienten hingegen nehmen erst zu, um dann wieder schwach zu fallen. Man braucht nur einen Blick auf die Abb. 5 zu werfen, die den Verlauf der χ-Werte für $CuSO_4$ in H_2SO_4 wiedergibt, um das Ergebnis der Messungen von Chacravarti und Prasad deuten zu können. Auch bei diesem Mischungspaar ist oberhalb $\sqrt{c_{II}} = 0{\cdot}03$ der Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ praktisch von einer Geraden nicht zu unterscheiden. Man kommt daher leicht in die Versuchung, diese „Geraden", wenn man mit den Messungen nicht genügend weit in das Gebiet hoher Verdünnungen vordringt, bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse zu extrapolieren und erhält so scheinbare A-Werte, die tatsächlich mit wachsender Säurekonzentration immer kleiner werden. Auch die scheinbaren Neigungen der „Geraden" zeigen denselben Verlauf wie bei Chacravarti und Prasad: die „Geraden" werden zunächst immer steiler, um dann wieder flacher zu verlaufen.

Offensichtlich liegen bei den Mischungspaaren $BaCl_2$ HCl und $MgCl_2$ HCl die Verhältnisse ganz ähnlich. Daß es aber nicht immer so zu sein braucht, zeigt das Mischungspaar $CuSO_4 - KCl$. Auch hier würde man bei nicht genügend weitem Vordringen in das Gebiet hoher Verdünnungen scheinbare Geradlinigkeit der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ finden, doch würde man oberhalb einer gewissen Konzentration der Grundlösung negative „A-Werte" erhalten, die sowohl nach der Falkenhagenschen als auch nach der Onsager-Fuosschen Theorie ausgeschlossen sind.

Daß die Messungen von Chacravarti und Prasad außerdem mit nicht zu unterschätzenden Meßfehlern behaftet sind, mögen ihre Messungen der Zähigkeit reiner Salzsäure, $BaCl_2$ in 0·002 mol. HCl und $BaCl_2$ in 0·05 mol. HCl zeigen. Sie finden für die relative Zähigkeit von HCl die Gleichung $\eta/\eta_0 = 1 + 0{\cdot}006 \cdot \sqrt{c_I} + 0{\cdot}060 \cdot c_I$, für die beiden

salzsauren $BaCl_2$-Lösungen $\eta/\eta_0 = 1{\cdot}0004 + 0{\cdot}014 \cdot \sqrt{c_{II}} + 0{\cdot}240 \cdot c_{II}$ (0·002 mol. HCl) und $\eta/\eta_0 = 1{\cdot}0044 + 0{\cdot}295 \cdot c_{II}$ (0·05 mol. HCl). Die Meßwerte mit den hindurchgelegten Geraden zeigt nachstehende Abb. 10. Wie man leicht sieht, streuen die Werte sehr stark, und es braucht z. B. die Gerade für reine HCl nicht unbedingt so gelegt zu werden, wie es die beiden Verfasser tun. Ja, die FALKENHAGENsche Theorie, die sich in fast allen Fällen quantitativ als richtig erwiesen hat, verlangt für HCl bei 35° C einen viel kleineren Wert für A, nämlich $A = 0{\cdot}00229$.

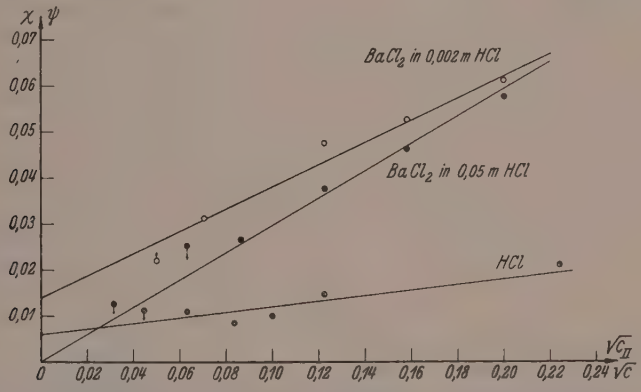


Abb. 10. Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{II}})$ für $BaCl_2$ in 0·002 mol. HCl und $BaCl_2$ in 0·05 mol. HCl, sowie der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ für HCl nach CHACRAVARTI und PRASAD.

III.

Ganz abgesehen von der im vorstehenden gegebenen Kritik der Arbeit von CHACRAVARTI und PRASAD hat die Frage nach der Zähigkeit von Gemischen von Lösungen starker Elektrolyte, wobei die eine Mischungskomponente während der ganzen Messung in konstant bleibender Konzentration vorliegt, noch eine weitere Bedeutung. Es wird damit die Frage nach dem Einfluß von Verunreinigungen auf gemessene Zähigkeitswerte erörtert. Das Wasser, das im Laboratorium als Leitfähigkeitswasser bequem herstellbar ist, hat in der Regel eine spezifische Leitfähigkeit von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieses Wasser besitzt also, wenn auch kleine so doch immerhin meßbare, elektrolytische Verunreinigungen, die im wesentlichen durch Kohlensäure und Ammoniak, aber auch andere (durch örtliche Umstände bedingte) Stoffe hervorgerufen werden. Das bei meinen

eigenen Versuchen verwendete Leitfähigkeitswasser z. B., mit dem oben genannten Leitfähigkeitswert, zeigte stets eine kleine Abweichung vom p_H-Wert 7 nach der sauren Seite hin. Es ist also bei den Versuchen an Lösungen reiner Substanzen so, daß diese Substanzen nicht in Wasser, sondern in elektrolytischen Lösungen aufgelöst sind, und die elektrolytische Verunreinigung bleibt während der ganzen Messung in konstanter, aber unbekannter Konzentration vorhanden. Wie wirkt sich nun eine solche Verunreinigung aus? Wir wollen annehmen, daß das Wasser durch Spuren von *KCl* verunreinigt sei, und daß wir darin zum Zwecke der Zähigkeitsmessung $CuSO_4$ auflösen. Wir beobachten wieder einen gewissen relativen Zähigkeitswert. Es ist aber nicht η/η_0, sondern η/η_{KCl}, wenn wir mit η die Zähigkeit der mit *KCl*-haltigem Wasser hergestellten Kupfersulfatlösung bezeichnen; η_{KCl} tritt an Stelle von η_0, weil ja unsere Bezugsflüssigkeit das mit *KCl* verunreinigte Wasser ist. Wenn wir nun in einem Koordinatensystem die scheinbare ψ-Funktion, also $\psi'_{\text{schein}} = \frac{\eta/\eta_{KCl} - 1}{\sqrt{c}}$ auftragen, so ist es bis auf einen unwesentlichen Faktor die χ-Funktion von CHACRAVARTI und PRASAD, denn es ist

$$\frac{\eta/\eta_{KCl} - 1}{\sqrt{c}} = \frac{1}{\eta_{KCl}/\eta_0} \cdot \frac{\eta/\eta_0 - \eta_{KCl}/\eta_0}{\sqrt{c}} = \frac{1}{\eta_{KCl}/\eta_0} \cdot \chi. \tag{14}$$

Zur zahlenmäßigen Abschätzung der Wirkung einer kleinen im Wasser enthaltenen Verunreinigung nehmen wir an, daß die spezifische Leitfähigkeit des Wassers $\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ sei. Sie ist hervorgerufen durch eine Salzkonzentration $c_{KCl} = 1000\,\varkappa/\Lambda_\infty$ (Λ_∞ = Äquivalentfähigkeit von *KCl* bei unendlicher Verdünnung). Die molare Konzentration des *KCl* ist also von der Größenordnung $6 \cdot 10^{-6}$ Mole/l. Für eine fünfmal höhere Konzentration $c_{KCl} = 3 \cdot 10^{-5}$ ist in Abb. 6 der Verlauf der Funktion $\chi(\sqrt{c_{\text{II}}})$ eingetragen. Sie ist bis auf den Faktor $\frac{1}{\eta_{KCl}/\eta_0}$, der aber bis auf Bruchteile eines Promille gleich Eins ist, mit der Funktion ψ_{schein} identisch. Die Abweichung von der $CuSO_4$-Geraden ist bei höheren Konzentrationen selbst bei dieser starken Verunreinigung verhältnismäßig gering. Kurven dieser Art (aber mit wesentlich kleineren absoluten Abweichungen) konnten von mir gelegentlich ungewollt beobachtet werden; es war stets dann der Fall, wenn das verwendete Wasser eine zu hohe Leitfähigkeit zeigte. Eine Kurve, bei der der Verlauf der scheinbaren ψ-Funktion besonders gut zu erkennen ist, zeigt Abb. 11. Es handelt sich um eine vor $2^1/_2$ Jahren gemachte Messung am Kupfersulfat. Es ergaben

sich damals bei einer Meßreihe anscheinend vollkommen unsinnige Ergebnisse, denn mehrfache Messungen hatten für das $CuSO_4$ bereits die in Abb. 11 ebenfalls eingezeichnete Gerade ergeben. Es stellte sich nachträglich heraus, daß vor Beginn der Messung das Wasser durch etwas Chromschwefelsäure, die zur Reinigung der Viscosimeter verwandt wurde, verunreinigt worden war. Die Meßreihe wurde damals aus diesem Grunde verworfen, das Protokoll jedoch aufbewahrt. Die Werte zeigen in ihrem Verlauf deutlich den Typus der χ-Funktion. Es handelt sich hierbei um eine ganze grobe Verunreinigung. Bei Verwendung von schlechtem Leitfähigkeitswasser ($\varkappa = 2$ bis $2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$) wurden, wie schon erwähnt, geringe Abweichungen von dem Verlauf der ψ-Kurven nach unten beobachtet, jedoch machten sie sich erst unter $\sqrt{c} = 0{\cdot}03$ überhaupt bemerkbar. Abweichungen von der wahren ψ-Funktion nach oben sind im Gebiete hoher Verdünnungen auch nicht ausgeschlossen, obgleich ich sie selbst nicht beobachtet habe; es gilt für ihr Eintreten das auf S. 379 Gesagte. In beiden Fällen jedoch, ob es sich nun um Abweichungen nach oben oder unten handelt, läßt sich trotz Verwendung nicht ganz einwandfreien Wassers der wahre Wert A, wie man leicht erkennt, durch die Extrapolation des im Gebiete etwas höherer Konzentrationen gemessenen asymptotischen Kurventeiles ermitteln.

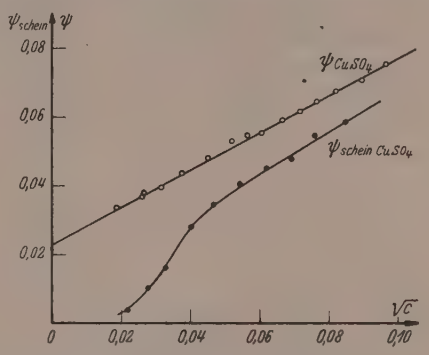


Abb. 11. Verlauf der Funktion $\psi_{schein}(\sqrt{c})$ bei $CuSO_4$ in verunreinigtem Wasser.

Bei einer Besprechung meiner Arbeit über die Zähigkeit wässeriger Lösungen starker Elektrolyte höheren Valenztyps, in der ich zeigte, daß bei einer Reihe von Salzen ($MgSO_4$, $CdSO_4$, $MnSO_4$ usw.) im Gebiete sehr hoher Verdünnungen Abweichungen von der Jones-Dole-Gleichung auftreten, meint Deubner[1]), „es möchte dem Verfasser scheinen, daß etwaige Einflüsse von Verunreinigungen des Lösungswassers hier in Betracht gezogen werden müßten." Abb. 12

[1]) A. Deubner, Die Physik 8 (1940) 97.

zeigt als Beispiel den von mir gemessenen Verlauf der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ für $MgSO_4$ und $CdSO_4$. Wenn man an eine Verunreinigung in dem oben festgelegten Sinne denkt, so läßt sich diese Erklärungsmöglichkeit zunächst nicht einfach von der Hand weisen, weil ja ψ_{schein}, wie bereits erwähnt, Abweichungen von ψ nach oben hin unter Umständen zeigen kann, jedoch muß dann die Frage gestellt werden, warum ausgerechnet bei $MgSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$ usw. diese hypothetische Verunreinigung sich in reproduzierbarer Weise auswirkt, während sie bei $CuSO_4$, $ZnSO_4$ $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$ und anderen von mir mit Wasser etwa stets gleicher Güte gemessenen Elektrolyten nicht auftrat. Außerdem, wenn es sich um eine Verunreinigung im obigen Sinne handeln würde, müßte sich der wahre A-Koeffizient für $MgSO_4$, $MnSO_4$ und $CdSO_4$ durch Extrapolation des geradlinigen Teiles der

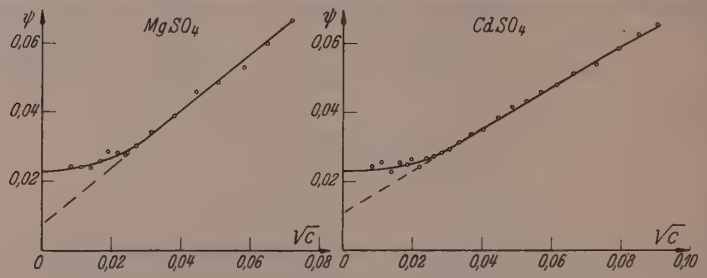


Abb. 12. Verlauf der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ für $MgSO_4$ und $CdSO_4$.

ψ_{schein}-Kurven finden lassen; man erhält dann aber wie auch schon Cox und Wolfenden gezeigt haben, bei $MgSO_4$ z. B. einen vollständig unsinnigen A-Wert von der Größe 0·0070. Das würde aber bei Gültigkeit der Falkenhagenschen Theorie bedeuten, daß (mit dem üblichen Beweglichkeitswert des SO_4^{2-}-Ions) die Ionenäquivalentleitfähigkeit des Mg^{2+}, entsprechend auch des Mn^{2+} und Cd^{2+} von der Größenordnung 500 Ω^{-1} cm^2 sein müßte, also neunmal größer als der tatsächliche Wert, ganz im Widerspruch zu unseren sonstigen Erfahrungen. Im Gegensatz hierzu liefert die Extrapolation der S-förmigen $\psi(\sqrt{c})$-Kurven die aus bekannten Beweglichkeitswerten berechenbaren A-Koeffizienten. Schließlich sei als letztes Argument hervorgehoben, daß ähnliche Anomalien, wie sie hier bei der Zähigkeit auftreten, bei $MgSO_4$ und $CdSO_4$ auch bei der Leitfähigkeit zu finden sind[1]). Erwähnt sei noch, daß die Ordinatendifferenzen $\Delta\psi$

[1]) H. Falkenhagen, Elektrolyte. 195.

zwischen den geglätteten S-förmigen und linear nach unten extrapolierten ψ-Kurven im einfach logarithmischen Papier gegen die Konzentration c aufgetragen gerade Linien ergeben. Selbstverständlich kann aus diesem Befund kein Schluß auf die Gesetzmäßigkeit der Abweichungen von der Linearität gezogen werden, weil die Meßgenauigkeit in dem fraglichen Gebiet viel zu gering ist. Messungen mit erhöhter Genauigkeit und bei variierter Temperatur sind in dem fraglichen Gebiet in Vorbereitung.

Aus den im vorstehenden aufgezählten Gründen kann es sich kaum bei den beobachteten Abweichungen von der JONES-DOLE-Beziehung um Verunreinigungen des Wassers im üblichen Sinne handeln. Verunreinigungen der Substanzen selbst scheiden natürlich von vornherein aus, da es sich um analytisch reine Präparate handelt und etwaige doch noch in den Präparaten enthaltene Verunreinigungen auch bei wachsender Verdünnung stets den gleichen Bruchteil der Hauptsubstanz ausmachen.

Marburg a. d. Lahn, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Autorenregister von Band 47.

Asmus, Theoretischer Beitrag zur Arbeit von Chacravarti und Prasad über die Zähigkeit wässeriger Lösungen der Gemische $NaCl-MgCl_2$ und $NaCl-BaCl_2$ 357.

— Die Zähigkeit wässeriger Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt 365.

Bodenstein, Bonhoeffer und Joos, Bemerkungen zu den Veröffentlichungen von Herrn Karl Fredenhagen „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen usw.", Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 51 und von Herrn Karl Fredenhagen und Fräulein Tramitz „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. III", Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 313. 288.

Bonhoeffer siehe Bodenstein.

Dunken, Über die Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber 195.

Förster, Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe I. 245.

Fredenhagen und Tramitz, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. IV. Begründung und Bedeutung der van 't Hoffschen Überdrucktheorie des osmotischen Druckes und Erwiderung auf die vorstehenden Einwände der Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos 291.

Henrici, Deutungsversuch der Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im langwelligen Ultraviolett und Sichtbaren durch Elektronenwolkenschwingungen 93.

Hertel und Lebok, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und der elektrochemische Reduktionsmechanismus der chromophoren Gruppe Nitrosobenzol. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. II.) 315.

Hückel und Schneider, Dielektrische Polarisation und Assoziation von alicyclischen Alkoholen 227.

Jannakopoulos siehe Karagunis.

Joos siehe Bodenstein.

Kahovec und Wagner, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 117: Rotationsisomerie IX: Alkylpolyhaloide 48.

Karagunis und Jannakopoulos, Dipolmomentmessungen an freien Radikalen 343.

Klug und Schumacher, Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral 67.

Kohlrausch und Wittek, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 118: Rotationsisomerie X: Dihalogenäthane 55.

Lebok siehe Hertel.
Lieseberg, Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern 269.
Schmidt, Die Berechnung der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten aus der vom Kastenmodell gelieferten Dichteverteilung der *B*-Elektronen. (Fünfte Mitteilung über die Dichteverteilung und das Energiespektrum der *B*-Elektronen.) 1.
Schneider siehe Hückel.
Schulz, Die Verteilungsfunktionen polymolekularer Stoffe und ihre Ermittelung durch Zerlegung in Fraktionen. (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. VIII.) 155.
Schumacher siehe Klug.
Steurer, Über den Einfluß des Lichtes auf Celluloselösungen 127.
Streck, Über die Zerstörung des Strontiumsulfids 220.
Tramitz siehe Fredenhagen.
Wagner siehe Kahovec.
Wittek siehe Kohlrausch.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.